
Degradationsmechanismen in ferroelektrischen Massivkeramiken

Zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Dissertation von **Julia Glaum** aus Wetzlar
März 2011 — Darmstadt — D 17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Material- und Geowissenschaften
Nichtmetallisch-Anorganische Werkstoffe



édition scientifique
VVB LAUFERSWEILER VERLAG

Das Werk ist in allen seinen Teilen urheberrechtlich geschützt.

Jede Verwertung ist ohne schriftliche Zustimmung des Autors oder des Verlages unzulässig. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung in und Verarbeitung durch elektronische Systeme.

1. Auflage 2011

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, or otherwise, without the prior written permission of the Author or the Publishers.

1st Edition 2011

© 2011 by VVB LAUFERSWEILER VERLAG, Giessen
Printed in Germany



édition scientifique
VVB LAUFERSWEILER VERLAG

STAUFENBERGRING 15, D-35396 GIESSEN
Tel: 0641-5599888 Fax: 0641-5599890
email: redaktion@doktorverlag.de

www.doktorverlag.de

Degradationsmechanismen in ferroelektrischen Massivkeramiken

Zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation von Julia Glaum aus Wetzlar

März 2011 — Darmstadt — D 17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Material- und Geowissenschaften
Nichtmetallisch-Anorganische Werkstoffe

Degradationsmechanismen in ferroelektrischen Massivkeramiken

Genehmigte Dissertation von Julia Glaum aus Wetzlar

1. Gutachten: Prof. Dr.-Ing. Jürgen Rödel
2. Gutachten: Prof. Dr.-Ing. Heinz von Seggern

Tag der Einreichung: 01.11.2010

Tag der Prüfung: 15.12.2010

Darmstadt — D 17

Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 9. März 2011

(J. Glaum)



Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. J. Rödel dafür, dass er es mir ermöglicht hat, innerhalb seiner Arbeitsgruppe und innerhalb des SFB 595 meine Promotion anzufertigen. Die klare Strukturierung und die gute Betreuung während dieser Zeit haben viel zu meiner beruflichen und persönlichen Entwicklung beigetragen.

Meinem Betreuer Dr. Torsten Granzow sei gedankt für viele Diskussionen über fachliche und andere Themen, für viele gedankliche Anstöße und seine akribische Art des Korrekturlesens.

Meine Zeit in dieser Arbeitsgruppe wurde vor allem geprägt durch meine Bürokollegen Johanna Wallot, Silke Schaab und Daniel Franzbach. Vielen Dank euch Dreien für viel Unterstützung, viele Diskussionen und sehr viel Spaß innerhalb und außerhalb der Uni.

Ein ebenfalls besonderer Dank gilt Markus König und Robert Dittmer, die mein Leben unter anderem durch Bananeneis und Soljanka bereichert haben und Gila Völzke, die einfach unersetzlich ist.

Auch dem gesamten Rest der Arbeitsgruppe NAW sei herzlichst gedankt für das gute Klima, die große Hilfsbereitschaft und die vielen Kaffeepausen, die meinen Kopf zwischen drin immer wieder frei gemacht haben.

Die Arbeitsgemeinschaft des SFB 595 erwies sich für meine Promotion als fruchtbare Quelle für viele gute Diskussionen. Vielen Dank allen Mitgliedern für alle Anstöße und gemeinsamen Projekte, denen hoffentlich noch einige folgen.

Herrn Dr. Yuri Genenko sei insbesondere gedankt für seine geduldigen Ausführungen über theoretische Materialmodellierung und für seine exzellente Vorlesung.

Herrn Michael Weber danke ich sehr herzlich für seinen guten Einfluss auf meine elektronische Laborausstattung.

Mein größter Dank gilt meiner Familie und meinem Weggefährten Jürgen Elvert, die mich all die Jahre unterstützt und durch alle Hochs und Tiefs begleitet haben. Vielen Dank für das unersetzliche Vertrauen und allen Zuspruch besonders in den letzten Monaten.



Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	8
2	Grundlagen	9
2.1	Verschiebungsdichte und elektrisches Feld	9
2.2	Dipole	10
2.3	Polarisation	11
2.3.1	Elektrostriktion	13
2.3.2	Piezoelektrischer Effekt	13
2.3.3	Pyroelektrischer Effekt	13
2.3.4	Ferroelektrizität und Antiferroelektrizität	14
2.4	Ferroelektrische Materialien	18
3	Alterung und elektrische Ermüdung in ferroelektrischen Werkstoffen	22
3.1	Alterung	22
3.2	Ermüdung	25
3.2.1	Bipolare Ermüdung	25
3.2.2	Unipolare Ermüdung	34
3.2.3	Sesquipolare Ermüdung	36
4	Defekte, Dipole und Transportmechanismen	38
4.1	Defektchemie	38
4.2	Defektdipole	40
4.3	Transportprozesse	42
4.4	Polykristallinität und deren Besonderheiten	45
4.5	Temperaturabhängigkeit der Transportprozesse	46
5	Kleinsignal- und Rayleigh-Verhalten	47
5.1	Kleinsignal-Verhalten	47
5.1.1	Messung ohne DC-Offset-Feld	48
5.1.2	Messung mit DC-Offset-Feld	50
5.2	Rayleigh-Verhalten	51

6	Experimentaltail	55
6.1	Materialherstellung	55
6.2	Probenpräparation	56
6.2.1	Ermüdung bei Raumtemperatur und Alterungsexperimente	56
6.2.2	Ermüdung bei erhöhten Temperaturen und elektrischen Feldern	56
6.3	Experimentelle Aufbauten	57
6.3.1	Charakterisierung der Probeneigenschaften	57
6.3.2	Die elektrische Zyklisierung	58
6.3.3	Alterung	60
6.3.4	Leitfähigkeit	62
6.4	Datenanalyse	62
6.4.1	Ermüdung	62
6.4.2	Alterung	65
6.4.3	Vergleich reversible und irreversible Domänenwandbewegung	65
7	Ergebnisse	67
7.1	Bipolare Ermüdung	68
7.2	Unipolare Ermüdung	72
7.2.1	Temperaturabhängigkeit	74
7.2.2	Feldabhängigkeit	79
7.2.3	Einfluss der Dotierung	84
7.3	Alterung und Entalterung	90
7.3.1	Alterung und Entalterung im ungepolten Zustand	90
7.3.2	Alterung im gepolten Zustand	99
7.4	Ausblick bleifreie Piezokeramiken	101
8	Diskussion	106
8.1	Bipolare Ermüdung	106
8.2	Unipolare Ermüdung, Alterung und Entalterung	109
8.2.1	Unipolare Ermüdung	109
8.2.2	Alterung und Entalterung von ungepolten Proben	125
8.2.3	Alterungsverhalten von gepolten Proben	131
8.3	Ausblick bleifreie Piezokeramiken	136
9	Zusammenfassung	139
	Literaturverzeichnis	143
	Abbildungsverzeichnis	155

1 Einleitung

Ferroelektrische Materialien haben in den letzten 20 Jahren immer stärker Einzug in industrielle, aber auch alltägliche Bauteile gehalten. So finden sie zum Beispiel Anwendung als Aktuatoren in Ventilen, als Drucksensoren für Variometer oder als Ultraschallgeneratoren in medizinischen Geräten. Die Verlässlichkeit und Funktionsstabilität der Bauteile ist in solchen Anwendungen von höchster Wichtigkeit und die Degeneration der Materialcharakteristika während des Betriebs das größte Manko für die kommerzielle Anwendung.

Zwei unterschiedliche Prozesse sind in der Untersuchung der Stabilität von Ferroelektrika relevant. Dies ist zum einen die Alterung des Materials, also die Veränderung der Materialeigenschaften mit der Zeit [Tak70; Arl88; Gen07], zum anderen die Degeneration der Proben unter zyklischer elektrischer oder mechanischer Belastung. Dieser Mechanismus wird in der Literatur als „Ermüdung“ bezeichnet [Wan98; Tag01; Ver03]. Alterung und Ermüdung werden durch eine Vielzahl von Prozessen beeinflusst, die nicht nur von der Zusammensetzung der Proben abhängen, sondern auch durch die Art der Herstellung [Jia93], die Wahl der Elektroden [Fra70] oder die Geometrie des verwendeten Bauteils [Uch98] bestimmt sein können. Trotz intensiver Forschung sind viele Zusammenhänge noch ungeklärt und geben der Wissenschaft weiterhin Rätsel auf.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den grundlegenden Alterungs- und Ermüdungserscheinungen der Materialklasse $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$.

Die Alterungsuntersuchungen werden an gepolten und ungepolten Proben durchgeführt, wobei die Entalterung des Materials sowohl elektrisch durch bipolare Zyklisierung, als auch thermisch durch Aufheizen der Proben über die Curie-Temperatur erfolgt.

Die Degradation durch Ermüdung wird sowohl für den Fall der unipolaren, als auch der bipolaren elektrischen Ansteuerung untersucht. Um einen tieferen Einblick in die Dynamik der Ermüdungsprozesse zu erhalten, wird die Degradation durch unipolare Zyklisierung auch abhängig von der Temperatur und der maximalen Zyklierfeldstärke untersucht.

Die Charakterisierung erfolgt durch Messung von dielektrischen und piezoelektrischen Parametern in verschiedenen Stadien der Degradation. Ein neuartiges Auswerteverfahren, das auf diesen Messwerten basiert, ermöglicht es, Aussagen über die reversiblen und irreversiblen Domänenwandprozesse und deren Degeneration während der Alterung bzw. Ermüdung zu treffen.

2 Grundlagen

In einem idealen Dielektrikum ist keine elektrische Leitung möglich – der Einfluss eines externen elektrischen Feldes beschränkt sich auf die Umlagerung oder kurzreichweitige Verschiebung von Ladungsträgern. Auf welche Art und Weise ein Dielektrikum von einem elektrischen Feld beeinflusst wird, hängt vom atomaren Aufbau und speziell von der Verschiebbarkeit und der Position der einzelnen Ladungen ab.

2.1 Verschiebungsdichte und elektrisches Feld

Die Begriffe „Elektrisches Feld“ und „Ladung“ sind auf zweierlei Arten miteinander verknüpft.

1. Durch ein elektrisches Feld wirkt eine Kraft auf eine Ladung, wie sich an der Definition des elektrischen Feldes \vec{E} erkennen lässt:

$$\vec{E} = \frac{\vec{F}}{q} \quad (2.1)$$

wobei \vec{F} die Kraft ist, welche auf die Ladung q wirkt.

2. Gleichzeitig wird durch Ladungen auch ein elektrisches Feld erzeugt. Im Vakuum gilt hierfür:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (2.2)$$

mit der Dielektrizitätskonstanten bzw. der Permittivität des Vakuums ϵ_0 und der Ladungsdichte ρ . Somit ist jede Ladungsverteilung Quelle bzw. Senke eines elektrischen Feldes. Eine allgemein gültige Beschreibung dieses Zusammenhangs erhält man durch die Einführung der dielektrischen Verschiebung \vec{D}

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho \quad (2.3)$$

Dies ist die erste Maxwell'sche Gleichung.

Im Vakuum folgt \vec{D} aus dem Vergleich von Gleichung (2.2) und (2.3):

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} \quad (2.4)$$

Betrachtet man das elektrische Feld in Materie, müssen die dielektrischen Eigenschaften des Materials mit berücksichtigt werden. Dies geschieht durch die Einführung der materialspezifischen Dielektrizitätszahl ϵ bzw. der Suszeptibilität χ . Um die Richtungsabhängigkeiten der einzelnen Größen zu verdeutlichen, werden die folgenden Gleichungen in Indexschreibweise angegeben.

$$D_i = \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_j = (1_{ij} + \chi_{ij}) \epsilon_0 E_j \quad (2.5)$$

ϵ ist im Gegensatz zu ϵ_0 eine dimensionslose Größe.

2.2 Dipole

Ein Dipol besteht aus zwei räumlich getrennten Ladungen mit unterschiedlichem elektrischen Vorzeichen. Auch Ladungsverteilungen lassen sich als Dipol betrachten, wenn die Schwerpunkte der positiven und negativen Ladungsverteilung nicht zusammenfallen. Jeder Dipol besitzt ein Dipolmoment \vec{p} , das durch die Ladungsdichte $\rho(\vec{r})$ der Ladungsverteilung ausgedrückt werden kann:

$$\vec{p} = \int_V \rho(\vec{r}) \vec{r} dV \quad (2.6)$$

Das Dipolmoment zeigt von der negativen zur positiven Ladung entgegengesetzt dem elektrischen Feld.

Das Dipolmoment pro Volumeneinheit wird Polarisation \vec{P} genannt:

$$\vec{P} = \frac{d\vec{p}}{dV} \quad (2.7)$$

Für ein lineares Dielektrikum erhält man aus Gleichung (2.5) für die Polarisation \vec{P} :

$$P_i = \epsilon_0 \chi_{ij} E_j \quad (2.8)$$

Das elektrische Feld eines Dipols ergibt sich aus der linearen Superposition der durch die beiden Einzelladungen erzeugten Felder und ist durch folgende Formel gegeben (siehe Abbildung 2.1 [Heb02]) [Bes00]:

$$\vec{E}_{dipol}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{3(\vec{p}\vec{r})\vec{r}}{r^5} - \frac{\vec{p}}{r^3} \right) \quad (2.9)$$

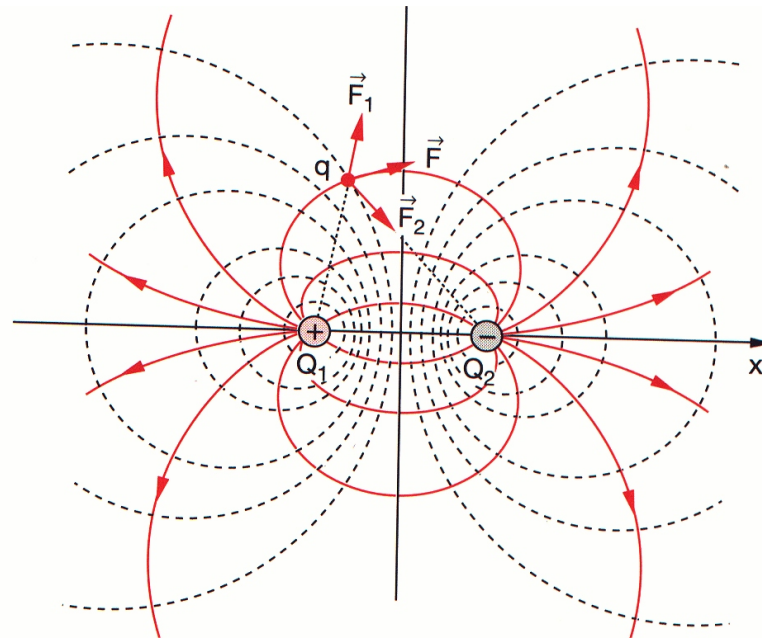


Abbildung 2.1: Superposition der Felder zweier Ladungen [Heb02]

Man erkennt, dass das Dipolfeld für große Abstände ($|\vec{r}| \gg |(\vec{r}_+ - \vec{r}_-)|$) mit r^3 abklingt.

Wie groß das sich lokal ausbildende Dipolmoment \vec{p}_i unter einem am Ort des Dipols wirkenden Feld \vec{E}_{lok} ist, wird durch die Polarisierbarkeit α beschrieben:

$$\vec{p}_i = \alpha_i \vec{E}_{lok} \quad (2.10)$$

Das lokale Feld setzt sich zusammen aus dem externen Feld \vec{E}_{ext} und dem Feld \vec{E}_{dipol} , das durch die benachbarten Dipole erzeugt wird:

$$\vec{E}_{lok} = \vec{E}_{ext} + \vec{E}_{dipol} \quad (2.11)$$

2.3 Polarisation

Zur Polarisation eines Materials tragen verschiedene Prozesse bei, die elektronischen oder ionischen Ursprung haben können. Allgemein wird zwischen *Verschiebungspolarisation* und *Orientierungspolarisation* unterschieden.

Werden durch das elektrische Feld Ladungen lokal verschoben und Dipole gebildet bzw. das Dipolmoment geändert, so spricht man von *Verschiebungspolarisation*. Man unterscheidet zwei Fälle:

1. Elektronische Polarisation

Unter elektronischer Polarisation versteht man die Verschiebung der negativ geladenen Elektronenwolke eines Atoms gegen den Atomkern. Elektronische Polarisation tritt in jedem Material auf.

2. Ionische Polarisation

In einem Ionenkristall kommt es zusätzlich zur Ionenpolarisation. Die positiv und negativ geladenen Ionen werden in entgegengesetzte Richtung ausgelenkt und so Dipole gebildet.

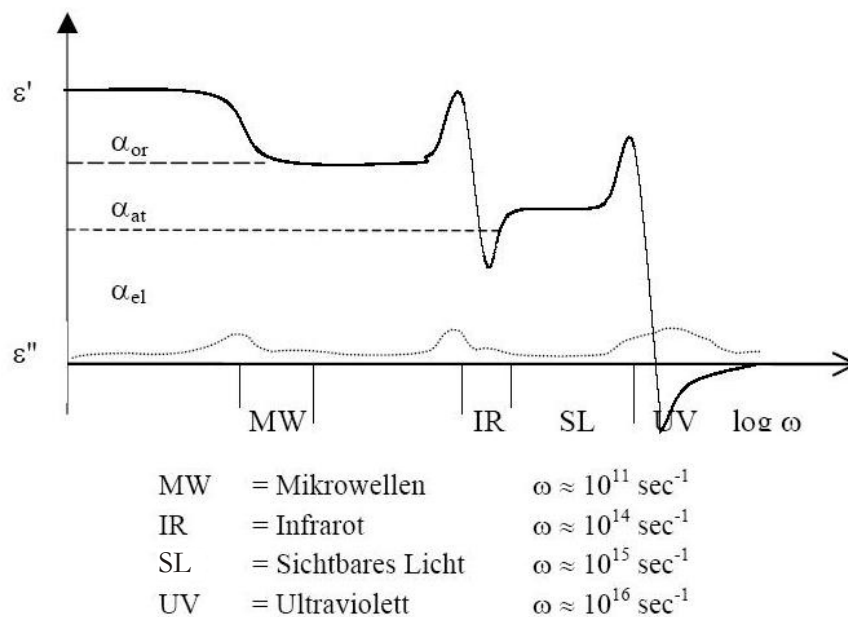


Abbildung 2.2: Frequenzabhängigkeit der Permittivität [Cla07]

α_{or} : Orientierungspolarisation, α_{at} : Ionenpolarisation, α_{el} : Elektronenpolarisation

Unter *Orientierungspolarisation* versteht man die Ausrichtung von permanenten Dipolen (z.B. polaren Molekülen). Sie tritt in Wasser, Alkoholen und Säuren, aber auch in manchen Flüssigkristallen auf. Auch das Schalten von Domänen in ferroelektrischen Kristallen fällt in diese Kategorie (siehe Kapitel 2.3.4). Orientierungspolarisation ist stark frequenzabhängig. Bei hohen Frequenzen kommt es zur dielektrischen Relaxation [Vog95], d.h. die Dipoleinstellung kann dem Wechselfeld nicht mehr folgen und die Polarisierbarkeit wird nahezu ausgeschaltet. Auch die Komponenten der Verschiebungspolarisation sind frequenzabhängig [Cla07]. Die Umorientierung der Elektronenwolke im Atom kann bei sehr hohen Frequenzen noch stattfinden, während die Grenzfrequenz der Ionenpolarisation schon früher erreicht ist (siehe Abbildung 2.2).

Betrachtet man den Einfluss äußerer Parameter wie den des elektrischen Feldes und der Temperatur auf ein Dielektrikum genauer, lassen sich verschiedene Effekte unterscheiden:

2.3.1 Elektrostriktion

Elektrostriktion beschreibt den quadratischen Zusammenhang zwischen elektrischem Feld \vec{E} und Dehnung des Materials \vec{S} und tritt in jedem Material auf:

$$S_{ij} = M_{ijkl} E_k E_l \quad (2.12)$$

oder mit Hilfe von Gleichung (2.8)

$$S_{ij} = Q_{ijkl} P_k P_l \quad (2.13)$$

Hierbei sind die Elektrostriktionskoeffizienten M_{ijkl} und Q_{ijkl} Komponenten der zugehörigen Tensoren 4ter Stufe.

2.3.2 Piezoelektrischer Effekt

Der piezoelektrische Effekt tritt in allen Materialien auf, deren Kristallstruktur keine Inversionssymmetrie aufweist, abgesehen von Kristallen der Punktgruppe (432). Wird auf ein piezoelektrisches Material mechanische Spannung σ aufgebracht, so ändert sich durch die Verschiebung der Ionenuntergitter die Polarisation des Materials.

$$P_i = d_{ijk} \sigma_{jk} \quad (2.14)$$

Umgekehrt dehnt sich piezoelektrisches Material, wenn ein elektrisches Feld angelegt wird.

$$S_{jk} = d_{ijk} E_i \quad (2.15)$$

Hierbei sind Dehnung und elektrisches Feld im Gegensatz zur Elektrostriktion linear zu einander und S damit abhängig vom Vorzeichen des Feldes. $(d)_{ijk}$ ist ein Tensor dritter Stufe und wird als piezoelektrischer Koeffizient bezeichnet. In diesem spiegelt sich die Bedingung wider, dass für das Auftreten des piezoelektrischen Effektes kein Inversionszentrum im Kristall vorhanden sein darf, da allgemein in einem Tensor ungerader Stufe bei Existenz eines Inversionszentrums alle Komponenten gleich 0 sind [Str98].

2.3.3 Pyroelektrischer Effekt

Eine Untergruppe der Piezoelektrika sind die Pyroelektrika. Der pyroelektrische Effekt tritt bei Materialien der 10 Kristallklassen auf, die auch im spannungsfreien Zustand ($\vec{\sigma} = 0$) eine polare Achse und damit eine spontane Polarisation aufweisen. Eine Temperaturänderung

ΔT führt zur Änderung des permanenten Dipolmoments und damit zur Änderung der Gesamtpolarisation [Jaf71]. Für kleine Temperaturänderungen ist dieser Zusammenhang linear und es gilt [Son74]:

$$\Delta P_i = p_i^{pyro} \Delta T \quad (2.16)$$

mit p_i^{pyro} dem pyroelektrischen Koeffizienten.

2.3.4 Ferroelektrizität und Antiferroelektrizität

Ferroelektrische Materialien stellen eine Untergruppe der pyroelektrischen Materialien dar. Der ferroelektrische Effekt ist definiert als die durch ein elektrisches Feld induzierte Richtungsänderung des elektrischen Dipolmomentes in einem polaren Kristall [Jaf71]. Diese Möglichkeit des Dipolschaltens ist nicht in allen pyroelektrischen Materialien gegeben. Um die Richtung des Dipolmoments ändern zu können, muss zum einen mehr als ein energetisch stabiler Zustand in der Einheitszelle vorhanden und zum anderen muss die Energiebarriere ΔU zwischen diesen Zuständen niedrig genug sein, um die nötige Energie zum Schalten durch ein äußeres Feld aufbringen zu können. Abbildung 2.3 zeigt dies schematisch für zwei Energieminima, die durch ein Maximum der Höhe ΔU getrennt sind [Str98]. Hier entspricht das Dipolschalten einem Wechsel des schwarzen Kreises von einem Minimum in das andere über die Barriere ΔU hinweg.

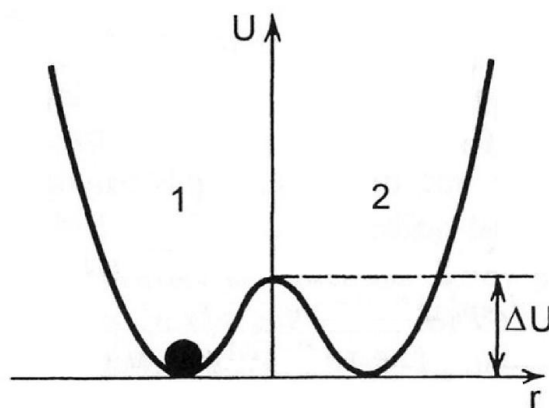


Abbildung 2.3: Energiebarriere ΔU zwischen zwei stabilen Zuständen, die zum Schalten des Dipols überwunden werden muss [Str98]

Bei einer materialspezifischen Temperatur – der Curie-Temperatur T_C – geht die ferroelektrische Kristallstruktur in eine paraelektrische Struktur über, und die spontane Polarisierung verschwindet. Oberhalb dieses Phasenübergangs gilt für die meisten Ferroelektrika das

Curie-Weiss-Gesetz, das die Abhängigkeit der relativen Dielektrizitätszahl ϵ_r von der Temperatur beschreibt [Jaf71]:

$$\epsilon_r \propto 1/(T - T_C) \quad (2.17)$$

Für die Dipole existieren beim Kühlen aus der paraelektrischen in die ferroelektrische Phase verschiedene, energetisch gleichwertige Ausrichtungen (siehe Abbildung 2.3). Wären alle Dipole gleich ausgerichtet, so würde ein starkes depolarisierendes Feld entstehen. Dieses Feld wird verringert, wenn sich Bereiche mit unterschiedlicher Ausrichtung der Dipole bilden, da dann die elektrischen Feldlinien nahe der Oberfläche kurzgeschlossen werden (Abbildung 2.4) [Son74].

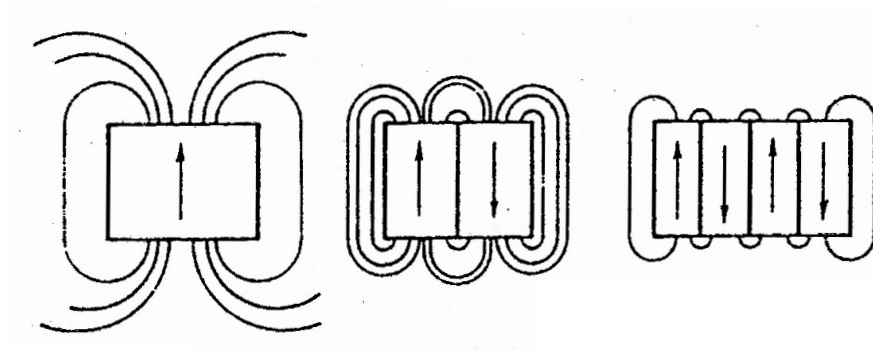


Abbildung 2.4: Verringerung der Feldenergie durch Ausbildung einer Domänenstruktur [Son74]

So entstehen Bereiche mit homogener Polarisierung, welche als Domänen bezeichnet werden. Domänen mit unterschiedlicher Ausrichtung der Polarisierung werden durch Domänenwände getrennt. Da die Bildung von Domänenwänden Energie erfordert, werden sich nur so viele Domänenwände bilden, bis sich die Gesamtenergie des Systems durch diesen Prozess nicht weiter verringert. Die Ausbildung einer Domänenstruktur ist also energetisch bedingt und von den elektrischen Randbedingungen abhängig.

Durch Anlegen eines elektrischen Feldes wird die Domänenkonfiguration geändert, und verschiedene Polarisations- und Dehnungszustände können eingestellt werden. Wird hierbei ein bipolarer Zyklus durchlaufen, so erhält man die ferroelektrische und die piezoelektrische Hysteresekurven (Abbildung 2.5). Wird an eine unpolarisierte Probe ein elektrisches Feld angelegt, so werden die Dipole aus ihrer statistischen Verteilung ausgerichtet. Die Polarisierung steigt an, und die Neukurve wird durchlaufen. Für hohe Felder kommt man in den Sättigungsbereich P_{sat} , in dem die bestmögliche Ausrichtung der Domänen erreicht ist. Reduziert man das externe Feld, so schaltet ein Teil der Domänen zurück, um die innere Energie des Systems zu minimieren. Der größte Teil der Domänen bleibt allerdings in der zuvor eingestellten Vorzugsrichtung ausgerichtet. Für $E = 0$ stellt sich somit ein remanenter Wert P_r

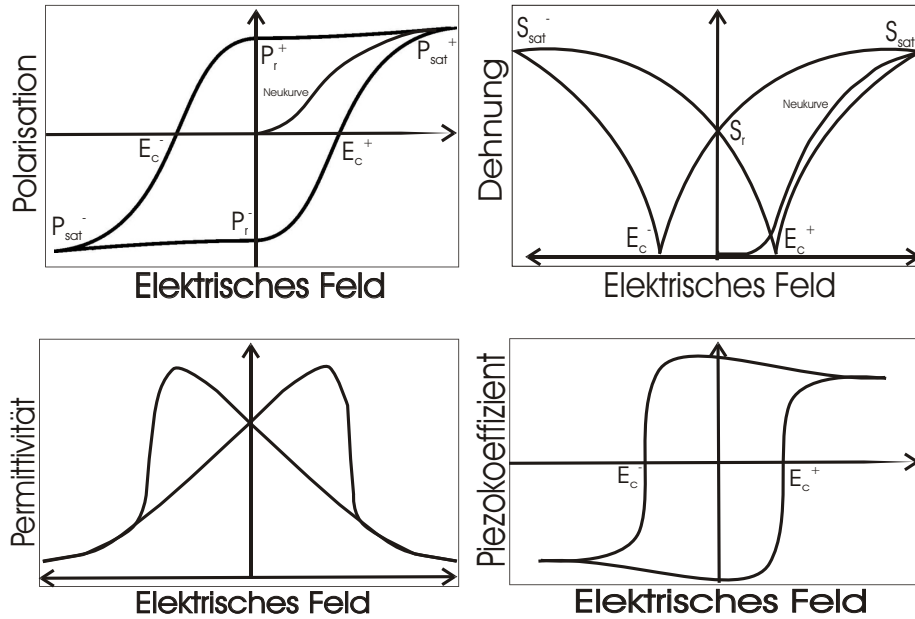


Abbildung 2.5: Schemata der Klein- und Großsignalhysteresen

ein. Wird nun ein Feld mit umgekehrtem Vorzeichen angelegt, so tritt erst bei höheren Feldstärken eine starke Änderung der Polarisation auf. Die Feldstärke, bei der die Polarisation verschwindet, wird Koerzitivfeldstärke E_c genannt. Wird das Feld weiter erhöht, ändert sich das Vorzeichen der Polarisation, und es stellt sich wieder eine Sättigungspolarisation ein. Der Umpolungsprozess hängt im Detail von vielen Parametern, wie z.B. der Kristallstruktur oder der angelegten Feldstärke ab. Prinzipiell lässt er sich als Phasenumwandlung erster Ordnung beschreiben [Shu96].

Die Nukleation und das Wachstum von Domänenkeimen sind essentiell für den Prozess der Polarisationsumkehr in PZT. Nach Sonin et al. gilt für die Wahrscheinlichkeit einen zur vorherrschenden Polarisationsrichtung antiparallelen Keim zu bilden [Son74]:

$$w_{\text{Keim}} = \xi \cdot \exp(-F/k_B T) \quad (2.18)$$

Hierbei ist ξ ein Normierungsfaktor, k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. F beschreibt die Energie des Keims und setzt sich zusammen aus der Wechselwirkungsenergie der spontanen Polarisation mit dem elektrischen Feld, der Oberflächenenergie des Keims und der Energie des depolarisierenden Feldes. Damit ein Keim nicht wieder zerfällt, muss das System durch sein Wachstum in einen Zustand niedrigerer Energie übergehen. Aus dieser Randbedingung ergeben sich Einschränkungen für Radius und Länge des Keims, die zusätzlich noch vom lokal vorherrschenden elektrischen Feld abhängen. Je geringer das lokale Feld ist, umso größer muss der Radius des spontan entstandenen Keims sein, damit sein Wachstum energetisch günstig ist. Die Anzahl der Keime, die dieser Voraussetzung entsprechen, nimmt mit sinkender Feldstärke ab und der Umpolungsprozess wird erschwert.

Durch die Nukleation von Domänen mit der neuen Vorzugsrichtung und das Wachstum der schon bevorzugt orientierten Domänen, wird das Material sukzessive umgepolt. Stichpunktartig lässt sich die Umwandlung folgendermaßen zusammenfassen (siehe Abbildung 2.6):

- a) Nukleation von neuen Domänen in Richtung des externen Feldes
- b) Vorwärtswachstum der neuen Domänen durch die gesamte Probendicke
- c) Seitwärtswachstum der Domänen
- d) Zusammenwachsen der neuen Domänen

Eine detaillierte Beschreibung des Umpolvorgangs findet sich in [Shu96]. Wird das elektri-

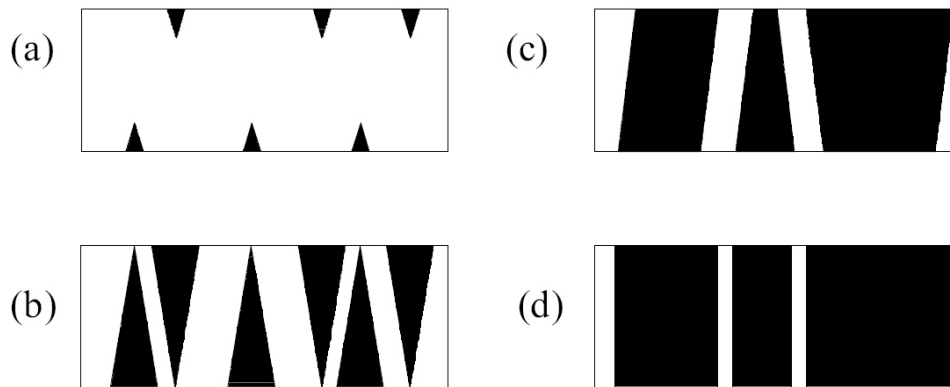


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der einzelnen Schritte zur Umkehr der Polarisationsrichtung [Shu96]

sche Feld wieder reduziert, so stellt sich für $E = 0$ erneut eine remanente Polarisation P_r ein. Legt man erneut ein Feld mit entgegengesetztem Vorzeichen an, so nimmt die Polarisation wieder zu – allerdings wird nicht noch einmal die Neukurve durchlaufen, da der Ausgangszustand des zweiten Zyklus der remanente und nicht der ungepolte Zustand war. Der lineare Zusammenhang zwischen Polarisation und elektrischem Feld aus Gleichung (2.8) ist offensichtlich nicht mehr gegeben. Gleiches gilt für die Abhängigkeit der Dehnung vom elektrischen Feld. Während Polarisation und Dehnung alle Domänenwandprozesse innerhalb der Probe widerspiegeln, veranschaulichen die Koeffizienten d_{33} und ϵ_{33} die Reaktion des momentanen Domänensystems auf niedrige Anregungsfelder. Hierbei spielt die Beweglichkeit der Domänenwände eine entscheidende Rolle. Beide Koeffizienten sind außerdem abhängig von der momentanen Domänenwanddichte, die sich während eines bipolaren Zyklus stark ändert. Der dielektrische und der piezoelektrische Koeffizient sind somit feldabhängig und zeigen hysteretisches Verhalten (siehe Abbildung (2.5)).

Die Änderung des Polarisationszustandes führt zum Aufbau des depolarisierenden Feldes E_d . Dieses wird hervorgerufen durch die Umorientierung der ortsfesten Dipole im elektrischen

Feld und ist somit verknüpft mit der Permittivität des Materials ϵ_{33} und der Änderung der Polarisation ΔP :

$$E_d \propto \frac{\Delta P}{\epsilon_0 \epsilon_{33}} \quad (2.19)$$

In einer Keramik werden die Ausbildung der Polarisation und das Schaltverhalten stark von der Mikrostruktur des Materials beeinflusst. Legt man ein elektrisches Feld an eine Keramikprobe an, so richten sich die Dipole in den Körnern bestmöglich entlang des Feldes aus. Die unterschiedliche Orientierung der Kristallstruktur der Körner bezüglich des externen Feldes begrenzt die maximal erreichbare Polarisation. Ebenso wird durch interne Spannungen zwischen und in den Körnern die Ausrichtung der Domänen behindert. Die remanente Polarisation in einer Keramik ist somit immer kleiner als die spontane Polarisation [Jaf71].

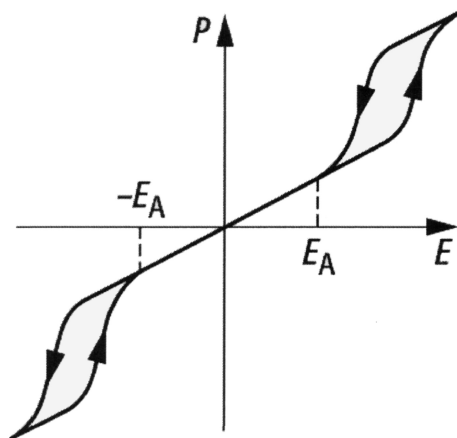


Abbildung 2.7: Antiferroelektrische Hysterese, Übergang zur ferroelektrischen Phase bei elektrischem Feld E_a [Spe08]

Antiferroelektrische Materialien weisen ebenso wie ferroelektrische Strukturen ein festes Dipolmoment auf. Allerdings sind die Dipole benachbarter Einheitszellen antiparallel angeordnet, so dass sich die Dipole gegenseitig kompensieren und keine makroskopische Polarisation auftritt [Jaf71]. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes kann der Übergang von der antiferroelektrischen in die ferroelektrische Phase erzwungen werden, was zu den charakteristischen Hysteresekurven führt (Abbildung (2.7)).

2.4 Ferroelektrische Materialien

In der kristallchemischen Klassifizierung von ferroelektrischen Materialien nach Sonin und Strukow [Son74] wird zwischen zwei großen Gruppen unterschieden.

1. Ferroelektrika mit Wasserstoffbindung

Typische Vertreter dieser Gruppe sind Seignettesalz, Triglyzinsulfat (TGS) und Kaliumdihydrogenphosphat (KDP)

2. Ferroelektrika mit Sauerstoffoktaeder

Hier sind besonders Materialien mit Perowskitstruktur ABO_3 hervorzuheben, die zu den meist untersuchten und auch in der Anwendung am stärksten vertretenen piezoelektrischen Werkstoffen gehören. In der kubischen Einheitszelle ist das Kation (B-Platz) von 6 Sauerstoffionen, die auf den Flächenmitten sitzen, und von 8 Anionen auf den Kubusecken (A-Platz) umgeben (siehe Abbildung 2.8). Die kubische Struktur ist zentrosymmetrisch, daher kann sich hier kein Dipolmoment ausbilden. Wird die Einheitszelle durch einen Phasenübergang in eine Struktur niedrigerer Symmetrie verzerrt (z.B. tetragonal, rhomboedrisch oder orthorhombisch), so bildet sich ein Dipol aus, dessen Orientierung von der Kristallsymmetrie abhängt. Materialien mit Perowskitstruktur sind zum Beispiel Bariumtitanat $BaTiO_3$ oder Blei-Zirkonat-Titanat $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ (PZT).

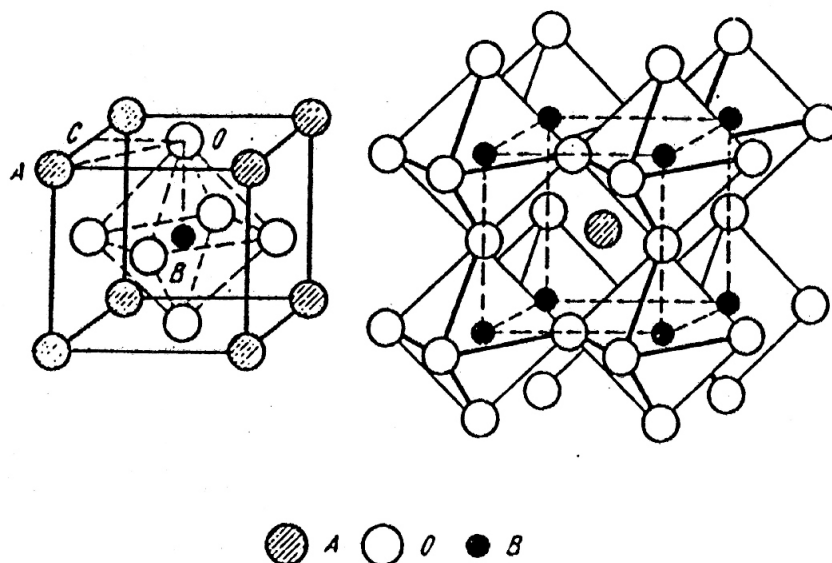


Abbildung 2.8: Perowskitstruktur in zwei unterschiedlichen Darstellungen [Son74]

Die in dieser Arbeit diskutierten Werkstoffe sind Blei-Zirkonat-Titanat (PZT) und Bismut-Natrium-Titanat-Barium-Titanat (BNT-BT). Beide liegen in der Perowskitstruktur vor. Im Folgenden sollen ihre Eigenschaften näher beleuchtet werden.

PZT kann in verschiedenen Kristallstrukturen vorliegen. Welche Struktur sich einstellt, ist abhängig vom Zirkonium-Titan-Verhältnis und der Temperatur, wie im Phasendiagramm für PZT in Abbildung 2.9 dargestellt.

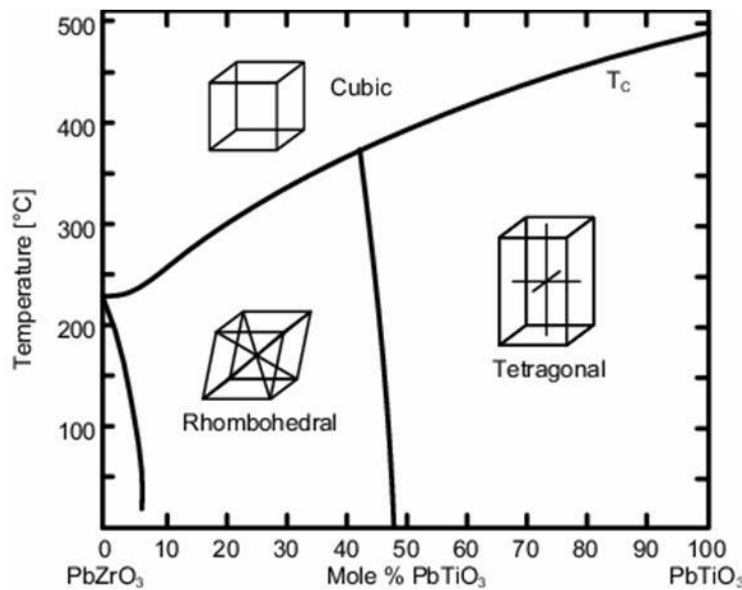


Abbildung 2.9: Phasendiagramm von PbZrO_3 - PbTiO_3 [Jaf71]

Die relevantesten Strukturen in PZT sind hierbei die kubische, die tetragonale und die rhomboedrische Struktur. Oberhalb der Curie-Temperatur, die abhängig von der Zusammensetzung zwischen 230 $^{\circ}\text{C}$ und 490 $^{\circ}\text{C}$ liegt, ist PZT kubisch und paraelektrisch. Unterhalb der Curie-Temperatur wird das Material ferroelektrisch, bzw. geht für einen Zirkonium-Gehalt von mehr als 95 mol% in eine antiferroelektrische Phase über. Ist der PbTiO_3 -Anteil größer als etwa 48 mol% liegt eine tetragonale Struktur vor, ist weniger PbTiO_3 vorhanden ist das Material rhomboedrisch.

In der tetragonalen Struktur richtet sich die spontane Polarisierung entlang der [001] Achse aus. Domänen unterschiedlicher Ausrichtung können somit 180 $^{\circ}$ oder 90 $^{\circ}$ Winkel einschließen. Die Wände zwischen solchen Domänen werden entsprechend 180 $^{\circ}$ - bzw. 90 $^{\circ}$ -Wände genannt. In der rhomboedrischen Struktur bilden sich die Dipole entlang der [111] Achse und es können sich 180 $^{\circ}$ -, 109 $^{\circ}$ - und 71 $^{\circ}$ -Domänenwände bilden. Der Übergangsbereich von tetragonaler zu rhomboedrischer Phase ist eine *morphotrope Phasengrenze* (MPB). Materialien mit Zusammensetzungen im Bereich der MPB weisen besonders stark ausgeprägte piezoelektrische und dielektrische Eigenschaften auf [Jaf71].

Untersuchungen im Bereich der bleifreien Piezokeramiken haben Zusammensetzungen mit den Bestandteilen Bismut-Natrium-Titanat ($\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$: BNT) und Barium-Titanat (BaTiO_3 : BT) als besonders viel versprechend für die industrielle Anwendung herauskristallisiert. Das Phasendiagramm nach Hiruma et al. ist in Abbildung (2.10) zu sehen. Aus Röntgenuntersuchungen fanden sie eine morphotrope Phasengrenze im Bereich von 6–

7 % BT-Gehalt, die den Übergang von rhomboedrischer zu tetragonaler Struktur markiert [Hir07]. In einer Studie von Ranjan und Dwiwedi ließ sich der Phasenübergang in dieser Art nicht nachweisen [Ran05]. Vielmehr zeigte sich die tetragonale Aufspaltung der Röntgenpeaks erst ab einem BT-Phasengehalt von 10 %. Im Übergangsbereich wurde die Struktur als pseudokubisch beschrieben. Eine weitere Herausforderung in der Erstellung des BNT-BT-

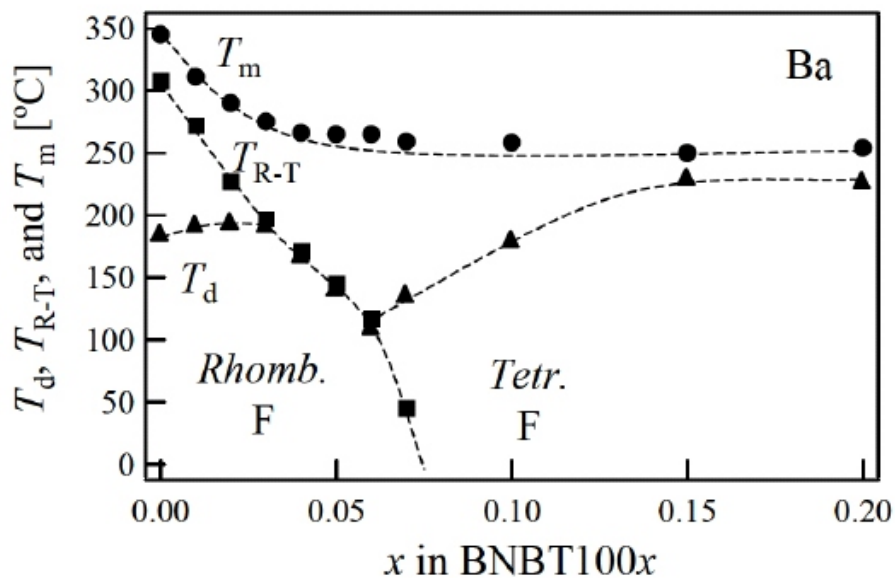


Abbildung 2.10: Phasendiagramm von BNT-BT [Hir07]

Phasendiagramms liegt darin begründet, dass in diesem Material im pseudokubischen Phasenbereich ein irreversibler Phasenübergang induziert werden kann, indem man ein elektrisches Feld anlegt. Dies wurde von Daniels et al. exemplarisch für die Zusammensetzung 93BNT-7BT mittels Röntgenuntersuchungen nachgewiesen [Dan09]. Sie fanden, dass die Struktur durch Anlegen eines elektrischen Feldes von pseudokubischer Struktur in tetragonale Struktur übergeht und die tetragonale Phase stabil bleibt, selbst wenn das elektrische Feld wieder abgeschaltet wird. Neben dem binären System BNT-BT zeigen auch diverse ternäre Systeme, wie z.B. BNT-BT-KNN ($(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$: KNN) viel versprechende Eigenschaften [Zha08a; Zha08b]. Da eine Diskussion dieser Systeme im Rahmen dieser Arbeit zu weit führen würde, sei hier auf den umfassenden Review-Artikel von Rödel et al. verwiesen [Röd09].

3 Alterung und elektrische Ermüdung in ferroelektrischen Werkstoffen

Piezoelektrische Keramiken sind unterschiedlichen Degradationsmechanismen unterworfen. Man unterscheidet hier zwischen Alterung und Ermüdung des Materials.

Während Alterung bisher nur in mit Akzeptoren dotierten Keramiken nachgewiesen werden konnte, ist Ermüdung ein Phänomen, das in den meisten ferroelektrischen Keramiken auftritt.

3.1 Alterung

Alterung beschreibt die Veränderung von Materialeigenschaften mit der Zeit, ohne dass von außen Einfluss genommen wird. Abhängig vom Material und dessen Polungszustand zeigt

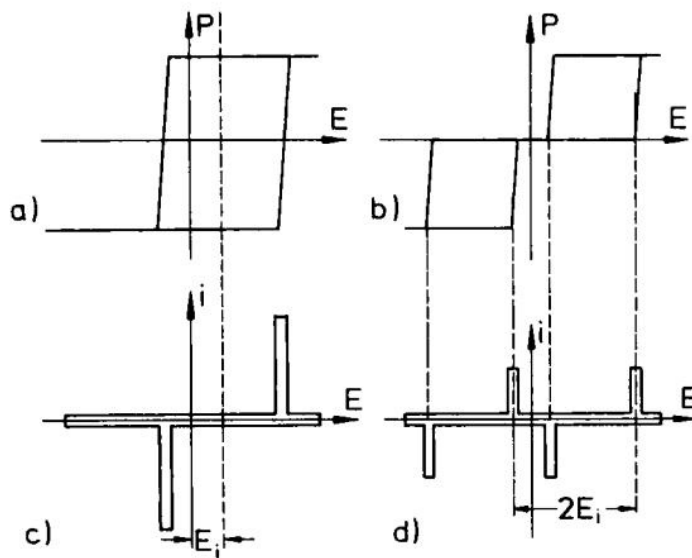


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Alterung in gepolten (links) und ungepolten (rechts) Proben. Die obere Reihe zeigt die Polarisationshysterese, die untere Reihe die zugehörige Strom-Spannungs-Kurve [Car78]

sich in Massivkeramiken der Aufbau eines internen Bias-Feldes [Arl88], das Einschnüren der Polarisationshysterese [Car78; Kam08] und die Abnahme der Permittivität [Ple56]. Abbildung (3.1) skizziert die Auswirkungen der Alterung auf die Polarisationshysteresen einer

gepolten (a)) und einer ungepolten Probe (b)), sowie die dazu gehörigen Strom-Spannungs Kurven (c) und d)). In der Literatur finden sich unterschiedliche Modelle, welche diese Effekte für Massivkeramiken durch die Umorientierung von Defektdipolen [Rob93; Arl88] bzw. durch Klemmung der Domänenwände durch Anlagerung freier Ladungsträger beschreiben [Dim94; Lup06; Gen07].

Die Beschreibung der Alterung mit Hilfe des Defektdipol-Modells wurde auf analytischer Basis von Arlt und Neumann [Arl88] dargelegt und durch experimentelle Ergebnisse untermauert. Sie zeigten an gepoltem, Ni-dotiertem BaTiO_3 , dass sich abhängig von Dotiergehalt und

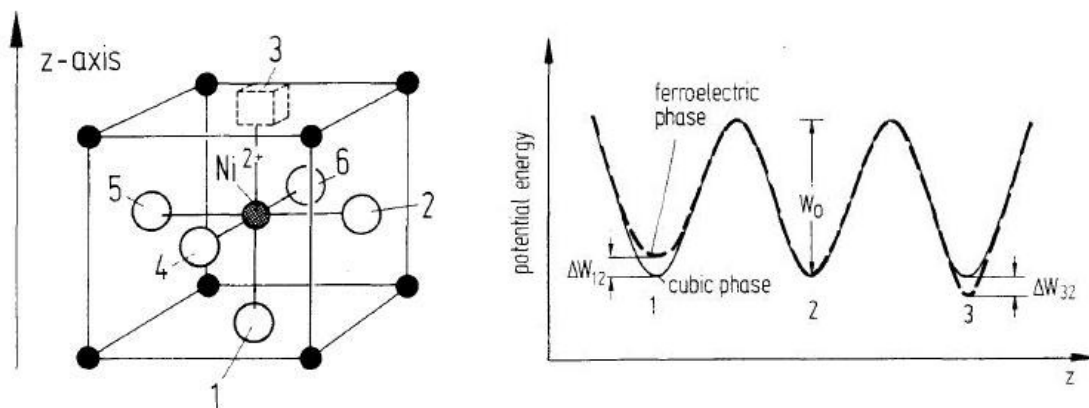


Abbildung 3.2: links: Sauerstoffleerstelle (offener Kubus) in kubischer BaTiO_3 Einheitszelle mit Ni-Dotierung (Ba-Ionen: ausgefüllte Kreise, Ni-Ion: schraffierter Kreis, O-Ionen: offene Kreise) rechts: Potentialschema der Sauerstoffplätze in einer paraelektrischen (durchgezogene Linie) und einer ferroelektrischen (gestrichelte Linie) Einheitszelle [Arl88]

Temperatur mit der Zeit ein internes Bias-Feld aufbaut, das bis zu 6000 V/cm betragen kann. Ni^{2+} ersetzt Ti^{4+} und führt somit zur Bildung von Sauerstoffleerstellen (siehe Kapitel 4.1). Ni^{2+} und $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ bilden einen Defektdipol in der Einheitszelle. Im ferroelektrischen Zustand sind die möglichen Plätze der Sauerstoffleerstelle in der Einheitszelle energetisch nicht äquivalent und es kommt zur Umorientierung des Dipols durch Wanderung der Sauerstoffleerstelle in den energetisch günstigsten Zustand (siehe Abbildung 3.2). Wird an eine solche Probe ein Feld entgegen der Polungsrichtung angelegt, so orientieren sich die Defektdipole, und damit auch die Matrixdipole in unmittelbarer Umgebung der Defekte, nur erschwert um und es kommt zur Ausbildung eines Bias-Feldes.

Dieses grundlegende Konzept wurde von Robels et al. genauer ausgearbeitet und um die Klemmung von Domänenwänden erweitert [Rob92; Rob93; Rob95].

Ein weiterer Ansatz zur Beschreibung der Alterung basiert auf Untersuchungen von Dimos et al. [Dim94]. Sie zeigten durch Bestrahlung von PZT-Filmen sowie von PLZT-Filmen und Mas-

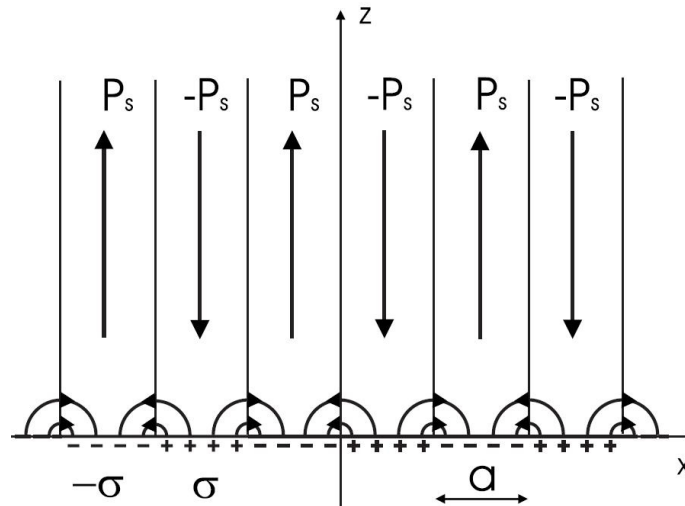


Abbildung 3.3: Elektrische Felder an den Stirnseiten von Domänen [Gen07]

sivkeramiken mit Licht im Energiebereich der Bandlücke, dass photoinduzierte Ladungsträger zum Rückgang der schaltbaren Polarisation und dem Aufbau eines Bias-Feldes führen. Freie Ladungsträger lagern sich an geladenen Domänenwänden an und kompensieren die depolarisierenden Felder. Dadurch erschwert sich die Umpolung des Materials.

Genenko und Lupascu stellten ein quantitatives Modell zur Erklärung der Alterung durch freie Ladungsträger vor [Gen07; Lup06]. Hier liegt der Schwerpunkt auf der Umlagerung freier Ladungsträger durch die hohen depolarisierenden Felder, die an den Domänenstirnseiten auftreten. Diese Felder wirken nur in unmittelbarer Nähe der Domänenwand und lassen das Innere der Domänen unbeeinflusst (siehe Abbildung 3.3). Die Kompensation der depolarisierenden Felder durch freie Ladungsträger minimiert die Systemenergie. Dieser Zustand ist besonders stabil und das System widersetzt sich allen Änderungen dieser Konfiguration. Der Klemmdruck auf die Domänenwände ist in den Berechnungen dieses Modells zwei Größenordnungen größer als im Defektdipolmodell von Robels und Arlt [Rob93]. Beide Modelle werden in der Literatur als gleichwertige Möglichkeiten behandelt.

In dünnen Filmen zeigen sich im Prinzip die gleichen Alterungsphänomene wie in Massivkeramiken. Dies wurde für PZT-Filme von Grossmann et al. untersucht [Gro02a]. Allerdings lassen sich die Effekte hier nicht allein durch die für Massivkeramiken entworfenen Modelle erklären. Grossmann et al. stellen ein Modell vor, in dem die Alterung, die sich in einer Abnahme der Permittivität äußert, durch die Entstehung einer dünnen Oberflächenschicht hervorgerufen wird. Diese weist eine geringere Permittivität als der Rest der Probe auf, was zum beobachteten Rückgang der Gesamtpermittivität [Gro02a; Gro02b; Gro02c] führt.

3.2 Ermüdung

Unter elektrischer Ermüdung versteht man die Änderung von Materialeigenschaften unter zyklischer Belastung durch ein externes, elektrisches Feld E_{ext} . In der Literatur wird hierbei zwischen unipolarer, sesquipolarer und bipolarer Belastung unterschieden, je nachdem, durch welche Art der elektrischen Ansteuerung die Ermüdung hervorgerufen wird (siehe Abbildung 3.4) [Bal06a]. Untersuchungen an Massivkeramiken sind vor allem für bipolare Be-

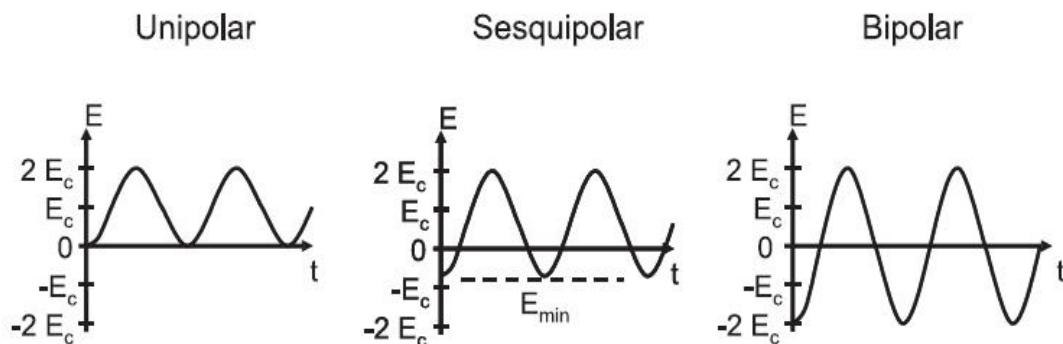


Abbildung 3.4: Signalformen, die zur elektrischen Ansteuerung verwendet werden:

Unipolar: $0 < E_{\text{ext}} < +E_{\text{max}}$, Sesquipolar: $-E_{\min} < E_{\text{ext}} < +E_{\text{max}}$, Bipolar: $-E_{\text{max}} < E_{\text{ext}} < +E_{\text{max}}$ [Bal06a]

lastung dokumentiert. Für Anwendungen im Bereich der Aktuatorik sind jedoch auch die Auswirkungen der Belastung durch uni- oder sesquipolare Zyklierung relevant. Allen drei Belastungsformen soll in diesem Kapitel Rechnung getragen werden.

3.2.1 Bipolare Ermüdung

Die Auswirkungen bipolarer elektrischer Belastung auf dünne Filme und Massivkeramiken sind in der Literatur eingehend erläutert und diskutiert. Im Folgenden wird auf die Änderungen der Materialeigenschaften durch die Ermüdung, die generellen Modelle und die verschiedenen Einflussgrößen näher eingegangen.

Phänomenologische Beschreibung

In Abbildung 3.5 ist schematisch die Veränderung der Polarisierung und Dehnung, sowie der Permittivität und des Piezokoeffizienten durch die Ermüdung dargestellt. Die schaltbare Polarisierung P_r nimmt drastisch ab. Die Koerzitivfeldstärke kann sich ändern – in Abbildung

3.5 ist der Fall mit konstanter Koerzitivfeldstärke gezeigt. In der Dehnungshysterese geht die maximale Dehnung zurück und es kann sich eine Asymmetrie zwischen dem positiven und negativen Flügel ausbilden. In Abbildung 3.6 sind die möglichen Phänomene aufgeführt,

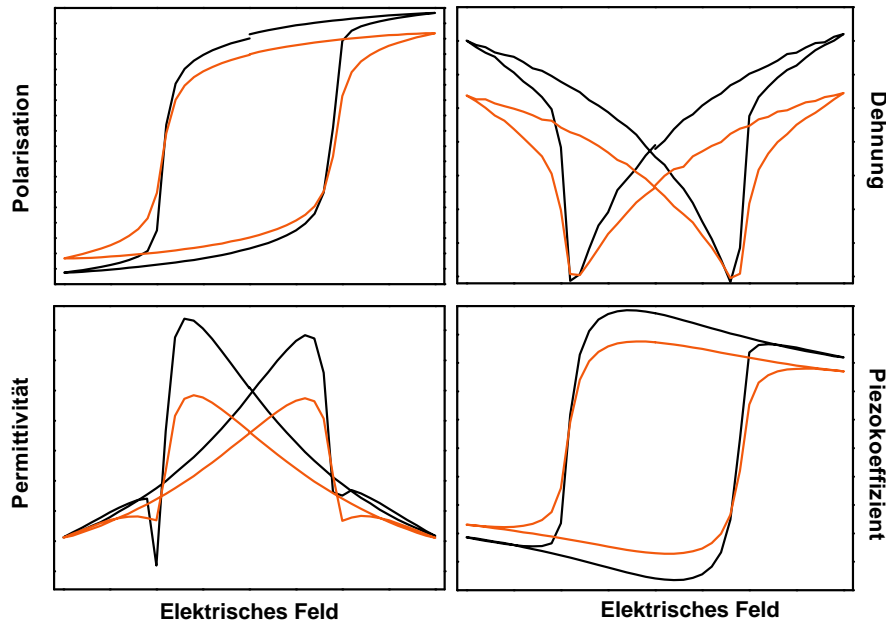


Abbildung 3.5: Einfluss der bipolaren Ermüdung auf die Hysteresen der Polarisation, Dehnung, Permittivität und des Piezokoeffizienten; schwarz: unermüdete Hysteresen, rot: ermüdete Hysteresen

die während der Ermüdung zur Ausbildung des beobachteten Amplitudenverlusts und der Entwicklung der Asymmetrie führen können. Die durchgezogenen Linien beschreiben die Hysteresen im unermüdeten Zustand und die gestrichelten Linien die Hysteresen nach der Ermüdung. Dargestellt ist nur die Entwicklung der Polarisationshysterese. Die Auswirkungen auf die Dehnungshysterese ergeben sich aus dem Zusammenhang zwischen Dehnung und Polarisation (siehe Gleichung 6.2).

Verlust schaltbarer Polarisation

Der Verlust von schaltbarer Polarisation führt zu einer Stauchung der Polarisationshysterese entlang der Polarisationsachse [War96b]. Da Polarisation und Dehnung in erster Näherung quadratisch miteinander verknüpft sind, führt dies auch zu einer gleichmäßigen Stauchung der Dehnungshysterese.

Aufbau einer Offsetpolarisation

Eine Offsetpolarisation π führt zu einer Verschiebung der Polarisationshysterese entlang der y-Achse. π geht quadratisch in den Zusammenhang zwischen Polarisation und Dehnung ein ($S \sim (P+\pi)^2$), so dass sich in der Dehnungshysterese eine Asymmetrie entwickelt [Lup05; Zha05a].

Aufbau eines Offset-Feldes

Baut sich in der Probe ein Offset-Feld E_{bias} auf, so kann dieses anhand der Verschiebung der Polarisationshysterese entlang der Feld-Achse bestimmt werden. Da sich durch das Offset-Feld das effektive Feld ändert, das auf die Probe wirkt ($E_{\text{eff}} = E_{\text{ext}} + E_{\text{bias}}$), entwickelt sich auch in diesem Fall eine Asymmetrie in der Dehnungshysterese [Zha05a].

Feldabschirmung

Fällt ein Teil der angelegten Spannung über einer dünnen Randschicht der Probe ab, so erfährt der Rest der Probe ein geringeres Feld. Dies kann dazu führen, dass Teile der Probe nicht mehr voll durchschalten können [Bal07a]. Polarisations- und Dehnungshysterese erscheinen entlang der x- und y-Richtung gestaucht.

Generell liegt immer eine Überlagerung der unterschiedlichen Prozesse vor, so dass eine Quantifizierung der einzelnen Beiträge sehr schwierig ist.

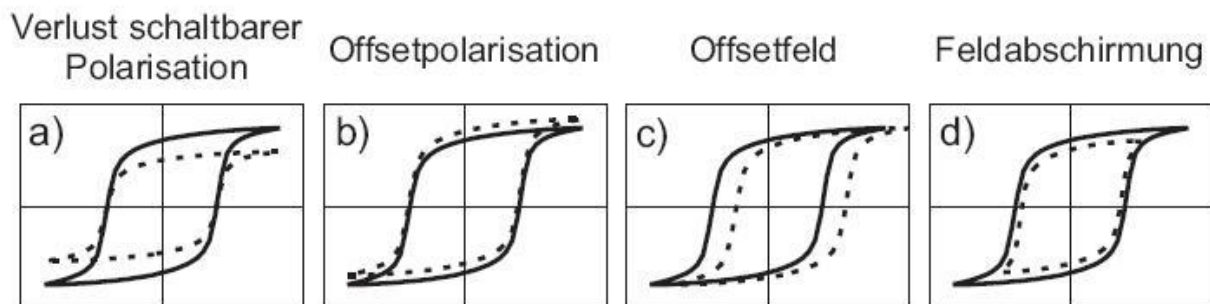


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des Einflusses verschiedener Ermüdungseffekte, durchgezogene Linie: unermüdete Hysterese, gestrichelte Linie: durch den entsprechenden Ermüdungseffekt degradierte Hysterese [Bal06a]

Modelle der bipolaren Ermüdung

Zur Erklärung des Ermüdungsprozesses in Massivkeramiken sind in der Literatur viele verschiedene Modellansätze zu finden. Meistens wird in einem Modell die Ermüdung auf Grundlage eines bestimmten Parameters, z.B. der Art der Defekte im Material [Rob95], der räumlichen Verteilung freier Ladungsträger [Yu07; Lup06] oder der Proben temperatur [Wan98], beschrieben. Diese Modelle lassen sich in drei Gruppen einteilen:

Die erste beschreibt Ermüdung als Folge von Mikrorissbildung, die durch mechanische Spannungen im Material oder am Material-Elektroden-Übergang gebildet werden können [Wan98; Li06; Bal07a]. Hierbei ist die verwendete Zyklierfeldstärke der entscheidende Faktor. Liegt sie unterhalb des Koerzitivfeldes des betrachteten Materials, findet keine mechanische

Degradation statt. Sobald diese kritische Feldstärke überschritten wird, kommt es zu Rissbildungen z.B. an Poren [Wan98] oder an der Grenzfläche zur Elektrode [Bal07a]. Im Bereich des Koerzitivfeldes finden die meisten Schaltprozesse statt, durch die es zu mechanischen Spannungen im Material kommt. Diese können an strukturellen Defekten oder am Kontakt zur Elektrode besonders stark sein, da hier sich Feldüberhöhungen ausbilden [Zhu10c] bzw. eine mechanische Fehlpassung der Materialien zu stärkeren Spannungen führt. Zyklierungen mit Feldstärken oberhalb des Koerzitivfeldes führen daher meist zu mechanischer Schädigung der Proben.

Ein zweiter Ansatz erklärt Ermüdung durch die Änderungen der Feldsituation zwischen Elektrode und Material und der Unterdrückung der Domänennukleation [Col98]. Dies führt dazu, dass in manchen Bereichen der Probe keine Umschaltprozesse mehr stattfinden und sie nicht mehr zur Gesamtpolarisation beitragen. Dieser Effekt ist auf Grund des starken Elektrodeneinflusses besonders bei dünnen Filmen relevant. Einen guten allgemeinen Überblick über die Modellvorstellungen der Ermüdung bei dünnen Filmen gibt die Veröffentlichung von Tagantsev et al. [Tag01].

Als dritter Prozess wird die Behinderung des Domänenschaltens durch Anlagerung von mobilen Ladungsträgern genannt [Mil90; Nuf00; Zha01a; Li06; Bal06a; Yu07]. Während des Umschaltprozesses sind die Domänenwände zeitweise geladen und können Ladungsträger aus ihrer Umgebung anziehen. Durch die kontinuierliche Agglomeration von Ladungsträgern kommt es zur sukzessiven Klemmung der Domänenwände und damit zur Reduktion der schaltbaren Polarisation.

Einflussgrößen der bipolaren Ermüdung

Materialparameter

Der Vorgang der Ermüdung wird stark durch die Mikrostruktur des Materials beeinflusst. Änderungen der Dichte, der Dotierungen und der Korngrößen können das Ermüdungsverhalten stark verändern. Für PZN-5PT-Kristalle zeigt sich sogar eine Abhängigkeit der Ermüdung von der Kristallorientierung [Lee04]. Für polykristalline Materialien spielt dies allerdings keine Rolle, da es hier zur Überlagerung der Effekte aller Körner kommt.

Auch ist nicht davon auszugehen, dass die Ermüdungserscheinungen homogen über die gesamte Probenfläche auftreten, wie von Zhang et al. für PZT Keramiken gezeigt wurde [Zha05b]. Alle untersuchten Parameter wiesen eine starke Heterogenität über die gesamte Probenfläche auf. Mit Hilfe von Piezo-Kraft-Mikroskopie wurde eine regionsweise Unterdrückung des Schaltverhaltens beobachtet, welches die Heterogenität der Messwerte widerspiegelt [Bal06a].

Dotierung und Zusammensetzung

Jiang et. al. fanden in PLZT-Massivkeramiken (x/65/35) eine starke Abhängigkeit des Ermüdungsverhaltens vom Lanthangehalt [Jia94b]. Während die Zusammensetzungen 7/65/35 und 9,5/65/35 nur geringe Ermüdungserscheinungen zeigten, wurde für die Materialien 8/65/35 und 8,4/65/35 nach etwa $5 \cdot 10^6$ Zyklen ein starker Rückgang der remanenten Polarisation um bis zu 50 %, sowie ein Anstieg der Koerzitivfeldstärke um etwa 30 % verzeichnet. Für dünne PLZT-Filme fanden Song et al. ebenfalls einen Rückgang der schaltbaren Polarisation und einen Anstieg der Koerzitivfeldstärke mit steigendem La-Gehalt [Son97]. Durch die Erhöhung des Zr-Gehalts in PLZT 4/60/40 erreichten Zhang et al. eine Erhöhung des elektrischen Widerstands und eine Verzögerung des Ermüdungsbeginns [Zha01c]. Zhang et. al. erreichten Letzteres ebenso durch den Zusatz von bis zu 4 vol% Silber in PLZT-Massivkeramiken [Zha01d].

Bolten et al. untersuchten die Beiträge von reversiblen und irreversiblen Prozessen zur Polarisationshysterese an dünnen PZT-Filmen mit unterschiedlichen Verhältnissen von Zirkonium zu Titan [Bol03]. Der Beitrag der reversiblen Polarisation wird hierbei definiert als der Unterschied zwischen maximaler Polarisation bei einer festgelegten Feldstärke und der sich einstellenden remanenten Polarisation, wenn man von diesem Zustand aus das Feld auf Null zurück fährt. Der irreversible Anteil wird als Differenz aus maximaler und reversibler Polarisation definiert. Hysteresemessungen an Proben unterschiedlicher Zusammensetzung zeigen, dass der reversible Anteil der Polarisation mit zunehmendem Zirkoniumgehalt bzw. mit Annäherung an die MPB zunimmt. Außerdem zeigt sich, dass während der Ermüdung für alle Zusammensetzungen nur der irreversible Anteil der Polarisation degradiert.

Für das antiferroelektrische Material $\text{Pb}_{0.88}\text{Ba}_{0.10}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.55}\text{Sn}_{0.35}\text{Ti}_{0.10})\text{O}_3$ zeigt sich auch nach 10^8 Zyklen bei 50 Hz und Feldstärken von 2,1 kV/mm und 3,1 kV/mm keine mechanische Degradation durch Rissbildung [Zho04] wie es in PZT vorkommen kann [Bal07a]. Der Übergang zwischen ferroelektrischer und antiferroelektrischer Phase wird mit zunehmender Zyklenzahl diffuser und die maximal erreichbare Dehnung nimmt ab, wobei die Symmetrie der Dehnungshysterese erhalten bleibt. Als Ursache für die Degradation wird die Klemmung von Domänen durch freie Ladungsträger im Material angesehen, da die unermüdeten Parameter durch thermische Behandlung der Proben wieder hergestellt werden können [Zho04].

Dichte

Der Einfluss der Dichte auf das Ermüdungsverhalten von PZT und PLZT wurde 1993 von Jiang und Cross beschrieben [Jia93]. Sowohl für PZT als auch für PLZT zeigte sich, dass eine höhere Materialdichte eine bessere Widerstandsfähigkeit gegen Ermüdung mit sich bringt. Als Erklärung hierfür wurde zum einen das Pinning von Domänen durch Raumladungen, die sich an den Poren und Domänenwänden anlagern, angeführt, zum anderen die Schädigung der Probe in Folge von lokalen Durchschlägen an den Poren im Material [Jia94c].

Experimentelle Parameter

Durch Variation der Umgebungsparameter wie Temperatur, Ansteuerungsfrequenz oder Elektrodenmaterial kann Aufschluss über die Mechanismen der Ermüdung gewonnen und dadurch das Bauteil optimiert werden.

Temperatur

Die Änderung des Ermüdungsverhaltens von PLZT Proben in Abhängigkeit von der Temperatur wurde von Jiang et. al. [Jia94b] untersucht ($30\text{ °C} < T < 167\text{ °C}$). Dabei zeigte sich, dass mit steigender Temperatur der Grad der Ermüdung bei gleicher Belastung abnimmt. Bei hohen Temperaturen können die Domänen leichter schalten und Ladungen, welche die Domänen pinnen, einfacher durch das angelegte Feld weiter bewegt werden. Knapp oberhalb der Temperatur T_M , bei der die Permittivität ihren Maximalwert aufweist, zeigen die Proben noch leichtes Ermüdungsverhalten, welches erst etwa 30 °C über T_M verschwindet. Dies wird auf den diffusen Phasenübergang in Relaxormaterialien zurückgeführt. Wang et al. untersuchten den Einfluss der Temperatur auf die Ermüdung an PZT-5H im Bereich von -150 °C bis 100 °C [Wan98]. Auch hier zeigt sich, dass bei tieferen Temperaturen die Ermüdung schneller voranschreitet. Allerdings wird hier als Erklärung die Bildung von elektrisch induzierten mechanischen Spannungen angegeben, die auf Defekte innerhalb des Probenmaterials zurückzuführen sind. Tian et al. [Tia02] beschreiben für die Zusammensetzung 0.3PZN-0.7PZT das Ermüdungsverhalten bei Temperaturen von -95 °C , -55 °C und 25 °C . Im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Literaturstellen zeigt sich hier, dass sich für 25 °C die Ermüdung schneller entwickelt als für die anderen beiden Temperaturen.

Lente und Eiras [Len00] beschreiben den Einfluss des Selbsterwärmungsprozesses auf die Ermüdung für harte und weiche PZT-Massivkeramiken - also für Keramiken, die mit Akzeptoren bzw. mit Donatoren dotiert sind (siehe Kapitel (4.1)). Selbsterwärmung wird hervorgerufen durch den Verlust von Energie während die Hysterese durchlaufen wird und kann bildhaft beschrieben werden als Rotation der Domänen in einem viskosen Medium wodurch Wärme erzeugt wird. Für harte PZT-Proben (PZT 53/47 + 1 Gew.-% Fe_2O_3) wurde ein Anstieg der Proben temperatur und damit einhergehend der remanenten Polarisierung mit steigender Zyklenzahl (bis etwa 10^6 Zyklen) gefunden. Für weiche PZT-Proben (PZT 53/47 + 1 Gew.-% Nb_2O_5) zeigt sich das Gegenteil. Die höhere Temperatur im harten PZT führt zu einem stärkeren Depinning der Domänen und damit zu einer höheren schaltbaren Polarisierung, wohingegen im weichen PZT der Ermüdungsprozess durch die erhöhte Beweglichkeit von Raumladungen bei erhöhter Temperatur beschleunigt wird. Für niedrige Frequenzen kann die entstehende Wärme in einem Temperaturölbad abgeführt werden, und der thermische Einfluss in den Ermüdungserscheinungen verschwindet.

Ansteuerungsfrequenz

Zhang et al. [Zha01a; Zha01b] beschreiben die Abhängigkeit der Ermüdungserscheinungen in PLZT Massivkeramiken von der verwendeten Zyklierfrequenz. Untersucht wurde der Frequenzbereich von 10 Hz bis 500 kHz. Bei niedrigen Frequenzen zeigt sich eine starke Ermüdung der Proben mit zunehmender Zyklenzahl, während für Frequenzen oberhalb von 5 kHz kein Ermüdungsverhalten mehr zu beobachten ist. Dieses Phänomen wird von Zhang et al. [Zha01a] zum einen auf die frequenzabhängige Beweglichkeit der Domänenwände, zum anderen auf die Diffusion von Sauerstoffleerstellen zurückgeführt. Bei niedrigen Frequenzen können sich die Domänenwände durch das Material bewegen, während ihre Beweglichkeit bei hohen Frequenzen stark eingeschränkt ist. Zur Anlagerung von Defekten müssen die Domänenwände geladen sein. Dies ist allerdings nur während des Schaltprozesses der Fall. Wird dieser durch Zyklierung bei hoher Frequenz unterdrückt, kann keine Agglomeration stattfinden.

Grossmann et al. fanden für dünne PZT 30/70 Filme eine Unabhängigkeit des Ermüdungsverhaltens von der Frequenz im Bereich von 10 Hz bis 1 MHz, für den Fall, dass die angelegte Feldamplitude hoch genug ist, um vollständiges Schalten der Filme zu gewährleisten. Wurden die Proben hingegen mit hohen Frequenzen aber niedrigen Amplituden belastet, so zeigte sich keine Ermüdung des Materials, da das Schalten der Probe unterdrückt wurde [Gro00]. Lente et al. [Len04] untersuchten die Frequenzabhängigkeit des Ermüdungsverhaltens von hart und weich dotierten PZT Massivkeramiken. Hierbei zeigten sich starke Unterschiede im Frequenzverhalten der unterschiedlich dotierten Keramiken. Während für weiches PZT ein Anstieg der Koerzitivfeldstärke mit der Frequenz beobachtet wurde, zeigte sich für hartes PZT keine signifikante Änderung. Ebenso unterschied sich das Verhalten von ermüdeten zu unermüdeten Proben stark. Während die Koerzitivfeldstärke bei unermüdeten Proben gleichmäßig mit der Frequenz ansteigt bzw. konstant bleibt, weist sie bei ermüdeten Proben ein Sättigungsverhalten auf. Für die weiche PZT Keramik wird die Anlagerung von Raumladungen an den Domänenwänden für das Frequenz- und Ermüdungsverhalten verantwortlich gemacht, bei hartem PZT spielen Defektdipole eine verstärkte Rolle.

Elektrodenmaterial

Eine breit gefächerte Studie über den Einfluss des verwendeten Elektrodenmaterials auf die Ermüdung wurde 1970 von Fraser und Maldonado durchgeführt [Fra70]. Sie untersuchten die Entwicklung der Polarisierung und der Koerzitivfeldstärke bei Ermüdung von PZT Massivkeramiken mit 60 Hz und 600 Hz für unterschiedliches Elektrodenmaterial (Al, Cr-Au, Pb, PbO-Ag, Sn-Ag, Ag, Ga, In). Alle Proben zeigten einen starken Rückgang der schaltbaren Polarisierung ab etwa 10^7 Zyklen, abgesehen von den Proben mit Indiumelektroden, die selbst nach 10^9 Zyklen noch 86 % der schaltbaren Polarisierung aufwiesen.

Balke et al. untersuchten den Einfluss von Platin- und Silberelektroden auf das Ermüdungs-

verhalten von kommerziellen PZT Proben mittels Piezo-Kraft-Mikroskopie (PFM) [Bal06b]. Proben mit Silberelektroden ermüdeten hierbei wesentlich langsamer als Proben mit Platinelektroden versehen wurden. Platinelektroden führten im Laufe der Ermüdung zu Mikrorissen unterhalb der Elektrode, die zu einer Abschirmung des Inneren der Probe vom angelegten Feld führen. Dies verhindert die Ermüdung des Probenkerns bei hohen Zyklenzahlen. Für Proben mit Silberelektroden zeigte sich keine Bildung von Mikrorissen. Die Proben ermüdeten gleichmäßig durch das ganze Volumen, wobei die Entstehung einer bevorzugten Polarisationsrichtung zu beobachtet ist, in die Teile der Probe nach Abschalten des Feldes zurückschalten (imprint).

Um den Einfluss von Ladungsträgerinjektion auf die Ermüdung von dünnen PZT-Filmen zu untersuchen, brachten Du und Chen [Du98] zusätzlich zu Platinelektroden eine isolierende oder eine n- bzw. p-leitende Si-Schicht zwischen Elektrode und Film ein. Für Proben mit einer zusätzlichen n-leitenden Schicht wurde eine verstärkte Ermüdung beobachtet, während für die isolierende und die p-leitende Schicht eine geringere Ermüdung verzeichnet wurde. Die verstärkte Ermüdung wird durch eine De-Ionisierung von Sauerstoffleerstellen erklärt:



Es wird angenommen, dass einfach ionisierte Sauerstoffleerstellen mobiler sind und sich daher leichter an Domänenwänden anlagern und diese pinnen können.

Generell kommt es allerdings nicht nur auf das verwendete Material an, sondern auch auf das Herstellungsverfahren der Elektroden. Jiang et al. beschreiben in [Jia94a], dass die Ermüdung von Proben, die nach dem Polieren und Reinigen bei hohen Temperaturen ausgeheizt wurden, deutlich langsamere Parameterdegradation zeigen, als Proben, die nur gereinigt und danach an Luft bei Raumtemperatur getrocknet wurden. Bei hohen Temperaturen werden die organischen Bestandteile der alkoholischen Reinigungslösung ausgeheizt, was bei den an Raumtemperatur getrockneten Proben nicht der Fall ist. Durch die verunreinigte Oberfläche ist der Kontakt zwischen Keramik und Elektrode schlecht, und es kommt vermehrt zu Rissbildung unter der Elektrode während des Ermüdungsprozesses.

Gasatmosphäre

Brazier et al. untersuchten die Abhängigkeit des Ermüdungsverhaltens in dünnen PZT Filmen vom Sauerstoffpartialdruck der Umgebung im Bereich von 1 atm bis 10^{-3} atm [Bra99]. Mit abnehmendem Partialdruck setzte die Ermüdung der Proben bei immer höheren Zyklenzahlen ein, bis sich der Prozess bei weiterer Abnahme umkehrt. Die Ermüdung wird der Bewegung von Sauerstoffleerstellen im PZT Film zugeschrieben, deren Konzentration abhängig vom Sauerstoffpartialdruck der Umgebung ist.

Wiederherstellung der Materialparameter

In einer Arbeit von Nuffer et al. wurde die Stabilität der Ermüdungseffekte in PZT Massivkeramiken untersucht [Nuf02]. Die mit 10^8 Zyklen bei 50 Hz und $E_{\max} = 2E_c$ ermüdeten Proben wurden zum einen einem schrittweise ansteigenden elektrischen Feld ausgesetzt. Es zeigte sich, dass für Felder der Größe $4E_c$ die volle Polarisation der unermüdeten Probe wiederhergestellt werden konnte. Die Asymmetrie der Dehnung bildete sich zurück, allerdings blieb die maximale Dehnung auch nach dieser Behandlung unter dem Wert der unermüdeten Probe. Des Weiteren wurden die ermüdeten Proben auf Temperaturen bis zu 800 °C aufgeheizt. Eine deutliche Wiederherstellung der Polarisation und der Dehnung ist nur für Temperaturen oberhalb der Curie-Temperatur (etwa 250 °C) zu erkennen. Bei Temperaturen von etwa 500 °C erreicht die Polarisation 80 % des ursprünglichen Wertes, die Dehnungskurve behält eine leichte Asymmetrie bei, erreicht aber fast die maximale Dehnung der unermüdeten Probe.

Balke et al. führen die Entwicklung der Dehnungsasymmetrie und den Rückgang der Polarisation durch die bipolare Ermüdung auf die Ausbildung einer geschädigten Oberflächenschicht zurück. Diese führt zur Abschirmung des elektrischen Feldes vom Inneren der Probe und dadurch zur Stabilisierung der Domänen in einer bevorzugten Richtung [Bal07a]. Durch Heizen der Proben über die Curie-Temperatur bleibt zwar die mechanische Degradation des Materials vorhanden, aber die Domänenkonfiguration verliert ihre Vorzugsrichtung. Daher verschwindet die Asymmetrie der Dehnungskurve, aber die Maximalwerte von Polarisation und Dehnung werden nicht mehr erreicht. Auch anhand von PFM-Untersuchungen wurde eine teilweise Zurückgewinnung des ursprünglichen Probenzustandes durch thermische Behandlung belegt [Shv05].

Eine weiterführende Arbeit von Verdier et al. beschäftigt sich mit den Zeitkonstanten des Schaltverhaltens von PZT-Keramiken in Abhängigkeit von der thermischen Behandlung [Ver04]. Hierzu wurden ermüdete PZT-Keramiken auf unterschiedliche Temperaturen im Bereich von 25 °C–700 °C geheizt und danach die zeitliche Abhängigkeit des Schaltverhaltens untersucht. Für Ausheiztemperaturen über 500 °C wurde die Polarisation der unermüdeten Probe wieder hergestellt, allerdings verlief der Schaltprozess deutlich langsamer als im unermüdeten Zustand. Temperaturen unter 500 °C waren nicht ausreichend, um den unermüdeten Zustand wieder herzustellen. Der ursprüngliche, mikroskopische Zustand konnte durch die Temperaturbehandlung nicht wiederhergestellt werden.

Warren et al. fanden für dünne Filme, dass eine Kombination aus UV-Einstrahlung und Anlegen eines elektrischen Feldes, das antiparallel zum Zyklierfeld orientiert ist, eine fast vollständige Wiederherstellung der Polarisationshysterese zur Folge hat. Dies ist unabhängig davon, ob die Ermüdung rein elektrisch oder durch Kombinationen aus E-Feld / UV-Einstrahlung bzw. E-Feld / erhöhter Temperatur hervorgerufen wurde [War94].

3.2.2 Unipolare Ermüdung

Obwohl gerade in der Aktuatorik der Einfluss einer unipolaren elektrischen Ansteuerung von Piezokeramiken sehr bedeutsam ist, wurden die Einflüsse dieser Belastungsform in Bezug auf das Ermüdungsverhalten in der Literatur bisher weitaus weniger untersucht als die Auswirkungen bipolarer Zyklierung.

Phänomenologische Beschreibung

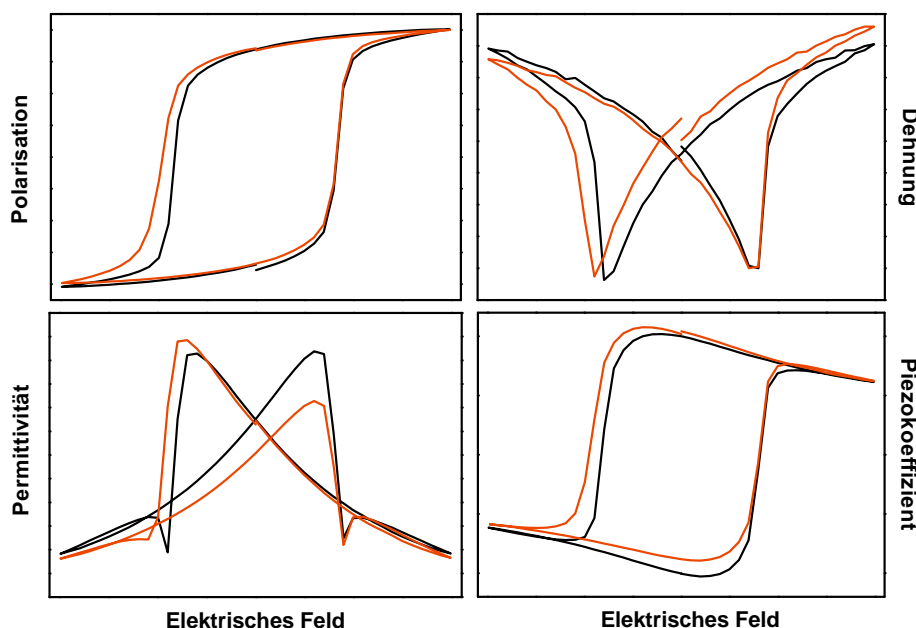


Abbildung 3.7: Ermüdungseffekte durch unipolare Belastung

schwarz: unermüdete Hysteresen, rot: unipolar ermüdete Hysteresen

Im Gegensatz zu den Effekten, die durch die bipolare Zyklierung induziert werden, fällt der Einfluss der unipolaren, elektrischen Belastung auf piezoelektrische Massivkeramiken eher gering aus. In der Polarisationshysterese zeigt sich eine leichte Abnahme der schaltbaren Polarisation. Ebenso ist für eine Zyklierung mit positiven Feldern eine Verschiebung der negativen Koerzitivfeldstärke hin zu betragsmäßig größeren Werten zu erkennen, die auf die Bildung eines Offset-Feldes im Material schließen lässt. In der Hysterese der Permittivität ϵ_{33} bildet sich eine Asymmetrie aus. Diese Entwicklung zeigt sich auch in der Dehnungshysterese [Ver03]. Die Hysteresekurve von d_{33} verschiebt sich mit zunehmender Ermüdung entlang der d_{33} -Achse (siehe Abbildung (3.7)). Sowohl dieser Effekt als auch die asymmetrische Dehnungshysterese deuten auf die Entwicklung einer Offset-Polarisation hin [Bal07b].

Da es im Bereich der unipolaren Ermüdung noch kein breites Spektrum an Veröffentlichungen gibt, kann über den Einfluss von Material- und experimentellen Parametern nur zum Teil eine Aussage getroffen werden. Die Veröffentlichungen von Pan et al. [Pan92], Wang et al. [Wan98] und Verdier et al. [Ver03] beschreiben die grundlegenden Unterschiede zwischen bipolarer und unipolarer Belastung, wie in den Abschnitten 3.2.1 und 3.2.2 dargelegt.

Der Einfluss der Frequenz auf das Ermüdungsverhalten von PZT-Massivkeramiken wurde von Balke et al. untersucht [Bal07b]. Hierzu wurden die Proben sowohl bei 50 Hz, als auch bei 300 Hz für bis zu 10^9 Zyklen belastet. Die mit 300 Hz zyklerten Proben zeigten eine größere Offset-Polarisation und höhere Werte von ϵ_{33} bei Null- und Maximalfeld. Dieser Effekt kann durch unvollständiges Rückschalten der Domänen bei erhöhter Frequenz erklärt werden. Dies würde zu einer erhöhten Domänenwanddichte bei $E = 0$ führen, die sich in erhöhten ϵ_{33} Werten widerspiegelt.

Die Stabilität der Ermüdungserscheinungen in PZT-Massivkeramiken unter dem Einfluss bipolarer Messzyklen, wurde von Balke et al. [Bal07b] und Verdier et al. [Ver03] untersucht. Die Effekte der unipolaren Ermüdung konnten durch Anlegen eines bipolaren Feldes nur teilweise rückgängig gemacht werden. Die Dehnungsasymmetrie wurde verringert, war aber auch durch 200 bipolaren Zyklen nicht vollständig aufzuheben. Parallel zum Rückgang der Dehnungsasymmetrie zeigt sich eine Verringerung der Offset-Polarisation. Durch Temperaturbehandlung der ermüdeten PZT-Proben bei 100 °C für 1 h wurde eine fast symmetrische Dehnungshysterese wieder hergestellt, ab 250 °C verschwand die Asymmetrie vollständig [Ver02].

Modelle der unipolaren Ermüdung

Das beobachtete Offset-Feld, welches sich während der Ermüdung aufbaut, weist dasselbe Vorzeichen auf wie das zur Zyklisierung verwendete elektrische Feld. Daher kann E_{bias} nicht direkt durch das Zykliefeld induziert sein, sondern es muss ein Zwischenprozess stattfinden, der seinerseits das Offset-Feld hervor ruft.

Zwei Modellansätze zur Erklärung der unipolaren Ermüdung werden von Balke et al. gegeben [Bal07b]. Diese sind in Abbildung (3.8) illustriert.

1. Abbildung 3.8 links

Der erste Modellansatz beschreibt die Entstehung des Offset-Feldes durch die Umlagerung von Ladungsträgern. Durch die Domänenwandbewegung während der unipolaren Zyklisierung entstehen in der Probe lokale depolarisierende Felder. Freie Ladungsträger

werden von diesen Feldern umgelagert und können sich an Korngrenzen oder Domänenwänden ansammeln. Durch längere Zyklierung kann so ein lokales Feld aufgebaut werden, welches das entgegengesetzte Vorzeichen zum externen Feld aufweist. Das makroskopisch gemessene Offset-Feld entspricht dann der Überlagerung aller lokalen Felder.

2. Abbildung 3.8 rechts

Der zweite Ansatz erklärt unipolare Ermüdung durch Ladungsträgerinjektion über die Elektroden. Hierdurch könnte sich unterhalb der Elektroden eine geladene Schicht aufbauen, die zu einem Feld führt, das antiparallel zum externen Feld orientiert ist. Dieses Feld würde über die gesamte Probe hinweg wirken. Mit der Entfernung der Oberflächenschichten müssten somit auch die Ermüdungsaspekte verschwinden. Da dies jedoch nicht beobachtet werden konnte, wird der Einfluss der Ladungsträgerinjektion als weniger relevant angesehen.

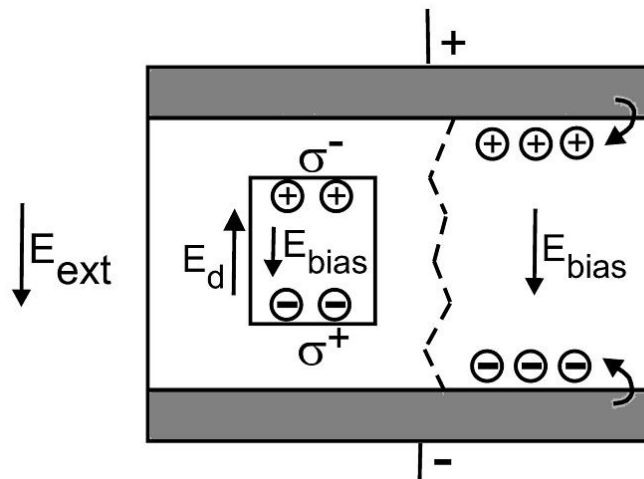


Abbildung 3.8: Mögliche Mechanismen, die zur Ausbildung des beobachteten Offset-Feldes führen können [Bal06b]

Ein genaueres und umfassenderes Modell zur Beschreibung der unipolaren Ermüdung steht somit noch aus. Insbesondere bedarf es einer quantitativen Darstellung, wie sie in ersten Ansätzen schon bei Balke et al. zu finden ist [Bal09].

3.2.3 Sesquipolare Ermüdung

Auch die Ermüdungsmechanismen bei sesquipolarer Zyklierung sind in der Literatur kaum untersucht. Eine ausführlichere Beschreibung wurde von Balke et al. vorgelegt [Bal07c]. Die Ermüdungserscheinungen bei unipolarer und sesquipolarer Belastung sind sich sehr ähnlich, solange die maximale, negative Feldstärke geringer als die negative Koerzitivfeldstärke

ist (siehe Abbildung (3.4)). Daher liegt es nahe zur Erklärung der Mechanismen die Modellvorstellung der unipolaren Ermüdung heranzuziehen. Steigt das negative Maximalfeld über die Koerzitivfeldstärke an, so ähneln die Ermüdungserscheinungen mehr jenen, die man durch bipolare Belastung findet. Die Änderungen der Materialparameter, die der Ladungsträgeragglomeration zugeschrieben werden – das sind das Offsetfeld E_{bias} , die Offsetpolarisation π und die Asymmetrien der Dehnungs- und ϵ_{33} -Kurven γ_S und $\gamma_{\epsilon_{33}}$ (siehe Kapitel 6.4) – entwickeln sich bei sesquipolarer Ermüdung mit zunehmender Zyklenzahl weniger stark verglichen mit den Effekten der unipolaren Belastung. Durch das teilweise Rückschalten der Domänen unter sesquipolarem Feld wird auch ein Teil der angelagerten Ladungsträger wieder umverteilt und damit die Ausprägung dieser Effekte vermindert. Des Weiteren wurde gezeigt, dass ein großer Teil der Ermüdungseffekte durch Domänenstabilisierung hervorgerufen wird, die durch Anlegen eines bipolaren Feldes rückgängig gemacht werden können.

4 Defekte, Dipole und Transportmechanismen

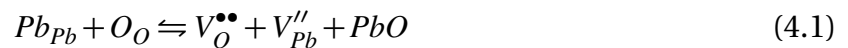
Das Verhalten von ferroelektrischen Keramiken wird maßgeblich von der grundlegenden, chemischen Zusammensetzung sowie den intrinsischen und extrinsischen Dotierungen beeinflusst. Dies hat sowohl Auswirkungen auf das ferroelektrische Verhalten, als auch auf die Ermüdungserscheinungen. Freie Ladungsträger und Defektdipole können zur Ermüdung und Alterung beitragen – die zugehörigen Transportprozesse sind abhängig von der Proben-temperatur. Daher soll in diesem Kapitel eine kurze Übersicht über die relevante Defektchemie und die Transportprozesse in PZT gegeben werden.

4.1 Defektchemie

Durch den Herstellungsprozess und beeinflusst durch Umgebungsparameter wie Sauerstoffpartialdruck, Temperatur etc., werden Defekte in die Keramiken eingebracht, die ihr elektrisches Verhalten beeinflussen. Will man die Eigenschaften eines ferroelektrischen Materials für eine bestimmte Anwendung anpassen, sind somit Kenntnisse auf dem Gebiet der Defektchemie notwendig.

Defekte treten auf vielerlei Art auf, z.B. als interstitielle Atome, Gitterleerstellen, zusätzliche Elektronen oder als Fremdatome. Neben gewollten strukturellen Defekten finden sich auch immer ungewollte Defekte im Material. Die Konzentrationen dieser Defekte stehen stets miteinander im Gleichgewicht. Für undotiertes PZT lassen sich die Defektgleichgewichte in vier Gruppen einteilen:

1. Schottky-Defekte



2. Gasphasengleichgewicht



3. Ionisationsgleichgewicht



4. Elektronisches Gleichgewicht



Eine detaillierte Auflistung der möglichen Defekte in PZT findet sich im Übersichtsartikel von Kala [Kal91].

Auch durch die Umgebungsatmosphäre lassen sich die Defektstruktur und damit die elektronischen Eigenschaften eines Materials verändern. Für BaTiO₃ zeigten Raymond und Smyth, dass sich durch Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks p_{O_2} im Temperaturbereich von 600 °C bis 1000 °C das Material von n-leitend zu p-leitend wandelt [Ray96; Smy96]. Für den n-leitenden Bereich gilt bei niedrigem p_{O_2} Gleichung (4.2). Der p-leitende Bereich bei hohem p_{O_2} kann durch die Existenz akzeptorartiger Verunreinigungen erklärt werden. Diese im Allgemeinen di- oder trivalenten Atome ersetzen das Titan-Ion Ti^{4+} . Der Ladungsausgleich wird durch die Bildung von Sauerstoffleerstellen erreicht:

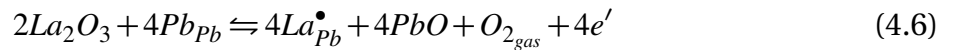


Undotiertes PZT ist, bedingt durch geringe Mengen von Akzeptorionen in den Pulvern, die zur Herstellung verwendet werden, immer leicht akzeptordotiert. Daher wird das Defektgleichgewicht durch Gleichung (4.5) beschrieben. Ein zusätzlicher Mechanismus, der zur Bildung von Sauerstoffleerstellen in PZT führt, ist die Flüchtigkeit von PbO bei hohen Temperaturen. Für Temperaturen $T < 350$ °C führt ein niedriger p_{O_2} ($< 10^{-9}$ Pa) zur n-Leitfähigkeit des Materials [Ray96; Smy96].

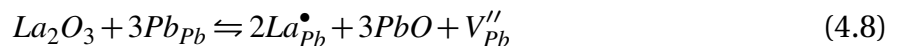
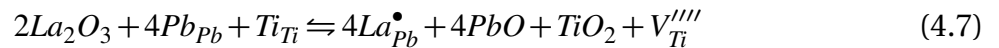
Für PZT 50/50 zeigt sich im Temperaturbereich 500 °C $> T > 700$ °C unabhängig vom p_{O_2} p-Leitfähigkeit [Ray94], ebenso für PZT 47/53 im Bereich von 600 °C – 900 °C [Pri78].

Die Dotierung von PZT führt zu starken Änderungen der ferroelektrischen Eigenschaften. Die hierbei entstehenden chemischen Gleichgewichte werden extrinsische Gleichgewichte genannt. Durch Einbringen von Donatoren wie z.B. La^{3+} oder Bi^{3+} erhält man „weiches“ PZT. Beide Atomsorten werden auf Grund ihres Ionenradius auf Pb-Plätzen eingebaut. Abhängig vom Sauerstoffpartialdruck sind zwei unterschiedliche Kompensationsmechanismen möglich.

1. Kompensation durch freie Elektronen bei niedrigem p_{O_2}



2. Kompensation durch Metallleerstellen bei hohem p_{O_2}



Weich dotiertes PZT weist eine niedrigere Curie-Temperatur [Tak82], höheren elektrischen Widerstand und ein geringeres Koerzitivfeld [Jaf71] als undotiertes Material auf – es lässt sich leichter polen.

Akzeptordotierungen sind z.B. Ni^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} – sie werden auf den Zr/Ti-Plätzen im Gitter eingebaut (siehe Gleichung 4.5). Mit Akzeptoren dotiertes PZT wird „hart“ dotiert genannt. Hartes PZT weist eine höhere Koerzitivfeldstärke auf, eine höhere Curie-Temperatur und starkes Alterungsverhalten [Tak82; Arl88]. In hart dotierten Materialien finden sich mehr Raumladungen als bei weicher Dotierung [Tak70]. Diese können zur Klemmung von Domänenwänden beitragen. Der Polungsprozess wird schwieriger und kann zum Teil nur bei erhöhten Temperaturen durchgeführt werden [Kam08].

Defekte im Material können Energieniveaus in der Bandlücke bilden. Diese beeinflussen die Leitfähigkeit und das Injektionsverhalten über die Elektrode. Ein Vorschlag für eine Bandstruktur in dotiertem PZT wurde 1991 von Kala gegeben (siehe Abbildung (4.1)) [Kal91].

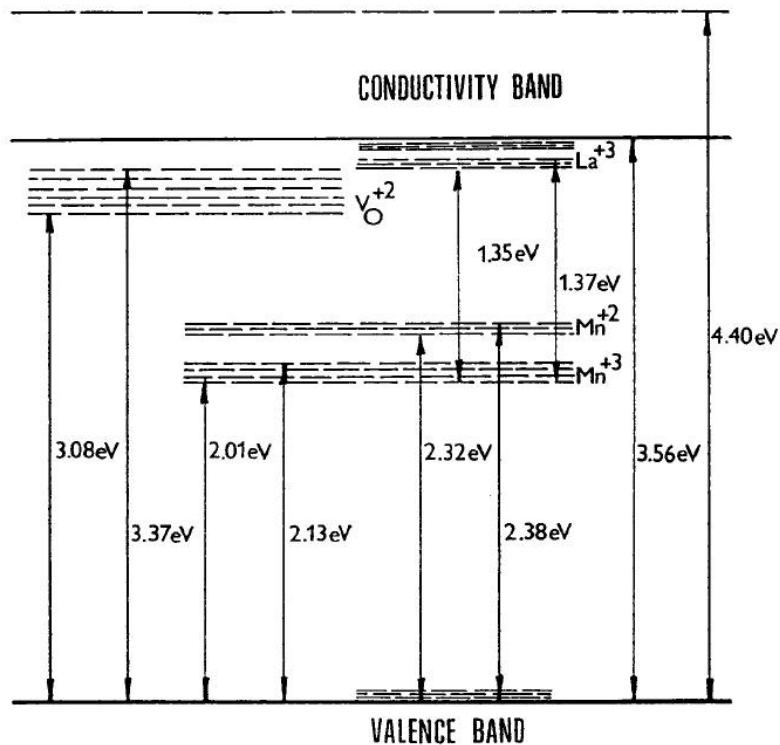


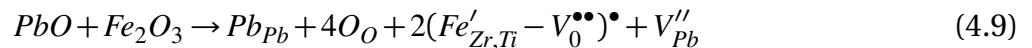
Abbildung 4.1: Bandstruktur von PZT 60/40 + 0,015 MnO₂ + y LaO_{1.5} mit $y \in (0, 0,045)$ mol [Kal91]

4.2 Defektdipole

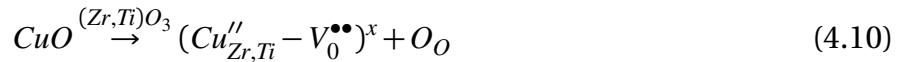
Wie in Kapitel 4.1 beschrieben, führt der Einbau von Akzeptorionen in PZT zur Bildung von Sauerstoffleerstellen. Verschiedene Untersuchungen zeigen, dass Sauerstoffleerstellen mit Akzeptorionen Defektassoziate bilden. Experimentell zeigten Lambeck und Jonker dies

durch EPR Untersuchungen an Mangan dotierten BaTiO₃ Einkristallen [Lam78].

Für mit geringen Mengen Fe³⁺ dotierte BaTiO₃-Keramiken wurden Defektdipole von Warren et al. nachgewiesen [War95; War96a]. Für PZT, das Fe als Akzeptor enthält, wurden EPR Untersuchungen von Eichel angestellt [Eic07], die ebenfalls die Existenz von Fe-V_O-Defektassoziaten bestätigen. Da Eisen auf einem Titan-Platz bezüglich des Gitters einfach negativ geladen ist, eine Sauerstoffleerstelle aber zweifach positiv, kommt es zu einem Ladungsungleichgewicht. Es wird angenommen, dass die Bildung von Bleileerstellen V_{Pb} zum erforderlichen Ladungsausgleich führt:



Wird statt Eisen Kupfer in PZT eingebaut so können nach Eichel et al. neutrale Defektdipole gebildet werden und die Reaktionsgleichung verändert sich zu [Eic09]:



In derselben Gruppe wurden auch EPR-Untersuchungen an mit Kupfer dotiertem Kalium-Natrium-Niobat (KNN) durchgeführt. Auch in diesem Material führt der Einbau von Kupfer zur Bildung von Defektdipolen, jedoch müssen sowohl di- als auch trimere Dipole vorhanden sein, damit Ladungsneutralität gewährleistet ist [Eic09].

Auf theoretischer Basis wurden in diesem Feld Arbeiten von Arlt und Neumann [Arl88], Carl und Härdtl [Car78] und Robels und Arlt [Rob93] verfasst. Sie ziehen Defektdipole für ihre Berechnungen der Alterungsprozesse in akzeptordotiertem BaTiO₃ heran und modellieren mit ihrer Hilfe die Entwicklung des internen Offset-Feldes und des Klemmdrucks auf die Domänenwände abhängig von der Zeit und des Polungszustands des Materials (siehe Kapitel 3.1). Erhart et al. fanden basierend auf DFT-Kalkulationen, dass Eisen- und Kupferdotierungen in Blei-Titanat als Fallen für Sauerstoffleerstellen dienen, was zur Bildung von Defektdipolen führt [Erh07]. Ihre Berechnungen zeigen, dass es in der tetragonalen Struktur zu einer Ausrichtung des Dipols entlang der spontanen Polarisation kommt, da diese Einstellung dem Zustand niedrigster Energie entspricht.

Garcia et al. untersuchten die dielektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften im Kleinsignalfall an mit Eisen bzw. Niob dotiertem PZT [Gar07]. Der piezoelektrische und der dielektrische Koeffizient liegen für das hart dotierte Material deutlich unter denen für weich dotiertes PZT. Hart dotiertes PZT zeigt außerdem kein Rayleigh-Verhalten, was darauf hindeutet, dass überwiegend reversible Schaltprozesse vorherrschen. Die Klemmung von Domänenwänden durch die vorhandenen Defektdipole wird als Erklärung herangezogen.

Ebenfalls eine vergleichende Studie von Donator- und Akzeptordotierung wurde von Jo et al. am System (0.94-x)(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-0.06BaTiO₃-x(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ (100xKNN) (mit x=0,02

und 0,03) durchgeführt. Als Donator wurde 1 Atom% Niob, als Akzeptor 1 Atom% Eisen verwendet [Jo10b]. Der Einbau des Donators führt zur Verringerung der erreichbaren Polarisierung und Dehnung, was auf eine Abschwächung der ferroelektrischen Ordnung zurückgeführt wird. Durch die Akzeptordotierung wird die ferroelektrische Ordnung verstärkt und sowohl Polarisation als auch Dehnung nehmen zu. Anders als in PZT konnten hier in den mit Eisen dotierten Proben keine Alterungserscheinungen nachgewiesen werden. Dies wird durch die nur sehr geringe nicht-kubische Verzerrung des Materials erklärt, welche die Reorientierung der Defektdipole in der Einheitszelle vereinfacht.

4.3 Transportprozesse

Einen sehr breit gefächerten Überblick über die Abhängigkeit mikroskopischer und makroskopischer Transportparameter in PZT von der Art der Dotierung gibt Takahashi in seinen beiden Veröffentlichungen 1970 [Tak70] und 1971 [Tak71]. Er untersuchte den Einfluss von 20 verschiedenen Metalloxiden als Dotierung auf den radialen Kopplungsfaktor k_r und den elektrischen Widerstand von PZT (52/48). Auf Grund ihrer Auswirkungen auf das Probenverhalten können die verwendeten Metalloxide in drei Gruppen aufgeteilt werden:

1. Für Dotierung mit den Metalloxiden Fe_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 , Co_2O_3 , Ag_2O und NiO , die als Akzeptoren wirken, wurden nur geringe Änderungen des Widerstandes mit der Dotierkonzentration in einem Temperaturbereich von 25 °C bis 400 °C gefunden. Die Polungseffizienz, hier definiert als das Verhältnis von k_r zum Sättigungswert $k_{r,\text{max}}$, nimmt mit steigender Temperatur zu. Bei etwa 100 °C erreicht k_r seinen Sättigungswert.
2. PZT dotiert mit La_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , WO_3 und ThO_2 , die zur Klasse der Donatoren gehören, zeigt einen Anstieg des Widerstands und einen starken Rückgang der Curie-Temperatur bei steigender Dotierkonzentration (bis 1 Gew.-%). Diese Materialien bringen zusätzliche Elektronen ins System, welche mit den intrinsisch vorhandenen Löchern (das Material ist p-leitend) rekombinieren und somit die Leitung durch die Löcher verringern. Die Polungseffizienz zeigt keine Änderung mit der Polungstemperatur.
3. Cr_2O_3 , MnO , Rh_2O_3 , IrO_2 und U_3O_8 führen zu einem etwas komplexeren Verhalten. Für niedrige Konzentrationen ($\leq 0,05$ Gew.-%) führen diese Oxide zu einem Anstieg des Widerstands mit der Konzentration und einer Abnahme der Polungseffizienz bei abnehmender Polungstemperatur. Für höhere Dotierkonzentrationen nimmt der Widerstand ab und die Polungseffizienz wird unabhängig von der Polungstemperatur. Untersuchungen von Lee et al. bestätigen diese Ergebnisse [Lee93]. Es wird angenommen, dass für niedrige Konzentrationen der gleiche Mechanismus vorherrscht für Dotierung mit Oxiden der Gruppe 2. Steigt die Konzentration allerdings über einen kritischen Wert,

so entsteht ein Zwei-Phasen-System, in dem ein Korn von einer dünnen Oxidschicht des Dotierelements umschlossen wird. Die Leitung erfolgt dann über diese dünne Schicht.

Für alle Dotierungen, außer für Elemente der Gruppe 2, zeigt sich eine Abnahme der Polungseffizienz – und damit der Domänenbeweglichkeit – mit Zunahme des spezifischen Widerstands. Dotierung mit Elementen der Gruppe 2 zeigt keine Abhängigkeit der Polungseffizienz vom spezifischen Widerstand. Takahashi erklärt dies über die Existenz von Raumladungen. Diese lagern sich im gepolten Zustand an den Domänenwänden an und halten sie fest. In Materialien mit hohem spezifischem Widerstand können diese Ladungen nur schwer umverteilt werden, daher verringert sich hier die Polungseffizienz bzw. die Domänenwandbeweglichkeit. In Materialien der Gruppe 2 konnten keine Raumladungen nachgewiesen werden.

Prisedsky et al. untersuchten die Leitfähigkeit und den Seebeck-Koeffizienten von PZT 47/53 im Temperaturbereich von 300 °C bis 1000 °C und unter Sauerstoffpartialdrücken zwischen $\sim 10^{-4}$ und 1 atm [Pri78]. Der positive Seebeck-Koeffizient und die Zunahme der Leitfähigkeit mit zunehmendem p_{O_2} definieren das verwendete PZT als p-leitendes Material. Mit steigender Temperatur gewinnt der ionische Anteil der Leitfähigkeit immer mehr Relevanz, dennoch dominiert auch für Temperaturen über 900 °C der elektronische Anteil. Der Transportprozess kann durch die Bewegung kleiner Polaronen (small polaron hopping) beschrieben werden, da zum einen eine geringe Mobilität der Ladungsträger vorliegt und zum anderen die Mobilität temperaturaktiviert ist. Als kleines Polaron bezeichnet man ein Quasiteilchen, das aus einem Ladungsträger und der durch ihn induzierten Gitterdeformation besteht. Die Bewegung dieser Teilchen unterliegt bestimmten Grenzen, z.B. kann sich ein Polaron nur von einem Gitterplatz zum nächsten bewegen, wenn dieser den gleichen Energiezustand und somit die gleiche Deformation wie der gerade besetzte Platz aufweist. Die Beweglichkeit der Ladungsträger ist temperaturaktiviert und kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\mu \propto v_0 \exp(-2\alpha R) \cdot \exp\left(-\frac{E_{bin}}{2k_B T}\right) \quad (4.11)$$

Hierbei ist v_0 die Frequenz der Befreiungsversuche aus dem lokalisierten Zustand, $-2\alpha R$ der inverse Lokalisierungsradius und E_{bin} die Bindungsenergie des Polarons.

Als Hauptdefekte im Material werden sowohl Bleileerstellen V_{Pb}'' als auch Sauerstoffleerstellen $V_O^{\bullet\bullet}$ genannt, wobei diese in etwa gleicher Konzentration vorhanden sind [Pri78]. Vergleichbare Resultate finden sich auch bei Raymond and Smyth, welche ebenfalls Messungen des Seebeck-Koeffizienten und der Leitfähigkeit durchführten, allerdings an PZT 50/50 [Ray94]. Impedanzmessungen an PZT 53/47 im Temperaturbereich von 150 °C bis 630 °C bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken wurden von Boukamp et al. durchgeführt [Bou04]. Es wurden die Beiträge der elektronischen und ionischen Leitfähigkeit, sowie die durch die Korn-

grenzen bestimmte Leitfähigkeit berechnet. Das Material zeigt sowohl ionische als auch elektronische Leitfähigkeit im gesamten untersuchten Temperaturbereich, wobei die einzelnen Beiträge stark von der thermischen Vorgeschichte des Materials abhängig sind. Für Temperaturen oberhalb des Phasenübergangs ist die elektronische Leitfähigkeit höher als die ionischen Leitfähigkeit. Zwar ist die Konzentration der elektronischen Ladungsträger – in diesem Fall Löcher h^\bullet – viel geringer, als die der Sauerstoffleerstellen, aber da die Löcher eine höhere Mobilität aufweisen, bestimmen sie dennoch den Ladungstransport. Werden die Proben schnell aus der Hochtemperaturphase abgekühlt (quenching), nehmen elektronische und ionische Leitfähigkeit ab. Auch hier wird „small polaron hopping“ als genereller Transportprozess vorgeschlagen.

Den Einfluss verschiedener Codotierungen (1 mol% Mg bzw. Mn + verschiedene Konzentrationen Nb oder F) auf die Leitfähigkeit von $Pb_{0,89}(Ba, Sr)_{0,11}(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3$ wurde von Guiffard et al. mittels Impedanzspektroskopie im Temperaturbereich von 200 °C–700 °C untersucht [Gui05]. Keine der Codotierungen der PZT+Mg Proben zeigte signifikanten Einfluss auf die Impedanzspektren. Die berechneten Aktivierungsenergien stimmen mit der Aktivierungsenergie für ionische Leitung durch 2-fach ionisierte Sauerstoffleerstellen in Perowskiten gut überein ($E_a \cong 1-1,1$ eV). Daraus wird geschlossen, dass der Leitungsmechanismus in diesen Materialien durch die Sauerstoffleerstellen bestimmt ist [Gui05].

In (Mn,Nb) dotiertem PZT zeigt sich hingegen ein starker Rückgang der Leitfähigkeit mit zunehmender Nb-Dotierung. Außerdem wird die Leitfähigkeit bei hohen und niedrigen Temperaturen von unterschiedlichen Mechanismen bestimmt. Für niedrige Temperaturen bleiben Sauerstoffleerstellen weiterhin die dominierende Ladungsträgerart, auch wenn ihre Konzentration mit steigendem Nb-Gehalt stark zurückgeht. Ab etwa 300 °C tragen dann auch Bleileerstellen zum Leitungsmechanismus bei.

Sauerstoffleerstellen $V_O^{\bullet\bullet}$ erscheinen in der Literatur als wichtigste Ladungsträgerart in PZT. Wang et al. untersuchten vor diesem Hintergrund die Diffusion von O^{18} -Indikatoren in PZT-Filmen mittels SIMS-Messungen. Die Diffusion von O^{18} ist proportional zur Diffusion von $V_O^{\bullet\bullet}$ und kann daher genutzt werden, um die Verteilung und Konzentration der Leerstellen zu bestimmen. Die Diffusion an der Oberfläche des Materials geht deutlich langsamer vor sich als im Inneren und die Verteilung der Sauerstoffleerstellen ist nicht gleichmäßig, sondern weist eine Verarmungszone an der Oberfläche auf. Hierbei spielen die Proben temperatur und der Zeitraum, über den die Proben mit O^{18} behandelt wurden, eine große Rolle. Je höher die Temperatur und je länger die Belastungszeit, desto fließender wird der Übergang der beiden Diffusionsprozesse. Allerdings bleibt die Diffusionsgeschwindigkeit auch bei hohen Temperaturen weiterhin abhängig von der Position in der Probe. Auch Ayguavives et al. untersuchten den Transport von Sauerstoff in PZT-Filmen [Ayg01]. Sie fanden einen starken Rückgang des O^{18} -Indikators im Material bei höheren Temperaturen. Gleichzeitig nimmt der Leckstrom der Probe stark zu. Bei höheren Temperaturen wird viel

Sauerstoff aus dem Film ausgebaut. Zurück bleiben Sauerstoffleerstellen, die den Leckstrom der Probe erhöhen.

4.4 Polykristallinität und deren Besonderheiten

In polykristallinem Material werden die Leitungsmechanismen nicht nur durch Art und Beweglichkeit der vorhandenen Ladungsträger bestimmt, sondern ebenso durch das Vorhandensein von Korngrenzen. Diese bilden zum einen Barrieren für den Ladungsträgertransport von Korn zu Korn, zum anderen kann Ladungstransport auch entlang der Korngrenzen stattfinden. In der Literatur finden sich hauptsächlich Untersuchungen an BaTiO_3 und SrTiO_3 , und meistens wurde der Effekt durch Dotierung mit Donatoren untersucht. Allerdings lassen sich die Konzepte ebenso auf die Dotierung mit Akzeptoren übertragen.

Vollmann und Waser untersuchten die Korngrenzen von Ni-, Fe- und Al- dotiertem SrTiO_3 und Al-dotiertem BaTiO_3 bei Temperaturen zwischen 500 K und 900 K. [Vol94]. Die Impedanzmessungen zeigen, dass es sich bei den Korngrenzen um eine an positiven Ladungsträgern verarmte Schicht von etwa 30–200 nm handelt. Die Verarmungszone entsteht, da sich an den Korngrenzen vermehrt Akzeptoren ansammeln [Wil95]. Diese positiven, ortsgebundenen Zustände verhindern einen Transport von positiven Sauerstoffleerstellen über die Korngrenze hinweg oder an ihr entlang. Die Potentialverteilung in der Nähe der Korngrenzen wurde durch ein Doppel-Schottkypotential (bzw. Topfpotential) gut approximiert (siehe Abbildung 4.2) [Vol94]. Auch Untersuchungen von Boukamp et al. zeigten den Einfluss der

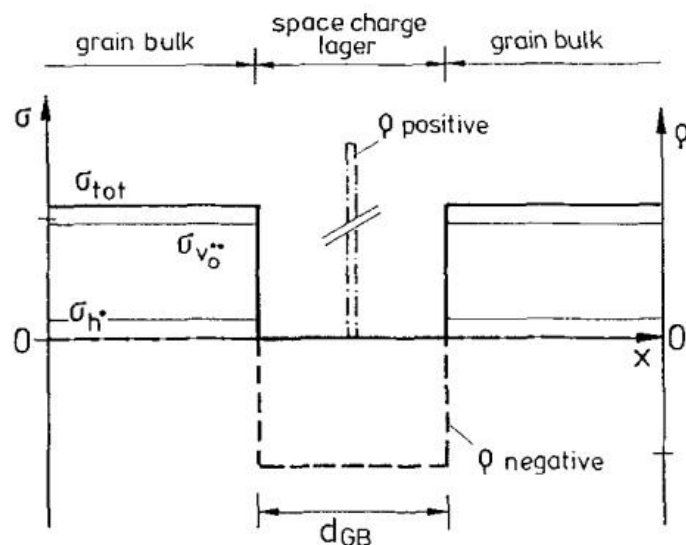


Abbildung 4.2: Skizze Schottkypotential zur Beschreibung der an Ladungsträgern verarmten Schicht an den Korngrenzen (nach [Vol94])

Korngrenzen auf die ionische Leitfähigkeit [Bou04]. Für PZT 53/47 errechneten sie aus den Impedanzmessungen bei 580 °C einen Korngrenz-Widerstand von etwa 3,5 k Ω . Ebenso wie bei Vollmann und Waser wird die Korngrenze als an positiven freien Ladungsträgern verarmte Schicht beschrieben.

4.5 Temperaturabhängigkeit der Transportprozesse

Auch wenn PZT über einen weiten Temperaturbereich als p-leitend angesehen werden kann [Smy96; Ray96], beeinflusst die Temperatur die unterschiedlichen Transportprozesse und -parameter. Die Beiträge verschiedener Ladungsträger zum Transport sind auf Grund unterschiedlicher Aktivierungsenergien abhängig von der Temperatur.

Morrison et al. untersuchten die Temperaturabhängigkeit der Transportprozesse an mit Lanthan dotierten BaTiO₃-Proben. Werden diese Proben unter niedrigem Sauerstoffpartialdruck ausgeheizt, wird Sauerstoff aus dem Gitter ausgebaut. Erfolgt danach ein schnelles Abkühlen auf Raumtemperatur, so frieren die Sauerstoffleerstellen ein, da der Ausgleich zwischen der Probe und der Umgebungsatmosphäre bei Raumtemperatur nur sehr langsam vor sich geht. BaTiO₃ wird durch den Ausbau von Sauerstoff und die Bildung von entsprechenden Leerstellen zum n-Halbleiter. Erfolgt der Abkühlungsprozess langsam, so wird Sauerstoff eingebaut, und das Material wird zum Isolator. Je nach Kühlrate können so auch halbleitende Körner mit einer isolierenden Umhüllung hergestellt werden. Proben, die in sauerstoffreicher Atmosphäre ausgeheizt wurden, sind generell Isolatoren [Mor01].

Der Einfluss der Temperatur auf die Leitfähigkeit von PZT 53/47 wurde von Boukamp et al. untersucht [Bou04]. Mittels Impedanzmessungen wurde der Widerstand bei Temperaturen zwischen 150 °C und 600 °C bestimmt. Das Material ist im gesamten Temperaturbereich ein Mischleiter, d.h. es gibt sowohl elektronische, als auch ionische Beiträge zur Leitfähigkeit. Beide Komponenten werden mit abnehmender Temperatur geringer. Es zeigen sich zwei Bereiche unterschiedlicher Aktivierungsenergie. Diese liegen für elektronische und ionische Leitfähigkeit generell dicht beieinander. Im Bereich des Phasenübergangs findet sich ein Sprung in der Aktivierungsenergie, so dass sie oberhalb der Curie-Temperatur geringer ausfällt als unterhalb. Für die ionische Leitfähigkeit lässt sich dies durch eine höhere Ordnung der Leerstellen, bzw. durch die Bildung von Defektassoziaten bei niedrigen Temperaturen erklären – es stehen damit weniger freie Ladungsträger zur Verfügung.

Auch die von Vollmann und Waser für SrTiO₃ und BaTiO₃ beschriebene Verarmungszone an den Korngrenzen ist abhängig von der Temperatur [Vol94]. Das zur Modellrechnung herangezogene Doppel-Schottky Potential ist nur im Idealfall gültig. Im Realfall führen erhöhte Temperaturen zu einer Aufweichung der Potentialstufe. Der Ladungsträgertransport über und entlang der Korngrenzen ist somit bei erhöhten Temperaturen begünstigt.

5 Kleinsignal- und Rayleigh-Verhalten

Die Charakteristika der Polarisations- und Dehnungshysterese sind dominiert von den Prozessen der Domänen – vornehmlich die Nukleation neuer Domänen und die irreversible Verschiebung von Domänenwänden durch das externe Feld. Die Irreversibilität dieser Prozesse zeigt sich im Verbleib einer remanenten Polarisation und Dehnung, nachdem man das äußere Feld abgeschaltet hat. Liegt das elektrische Feld weit unterhalb der Koerzitivfeldstärke, so können Nukleation und Domänenschalten nicht initiiert werden, da die eingebrachte Energie hierfür nicht ausreicht. Schwache Domänenwandbewegung und -vibration bestimmen daher bei niedrigen Feldern das Materialverhalten [Hal99b]. Abbildung (5.1) veranschaulicht diese reversiblen und irreversiblen Domänenwandbewegungen anhand eines Potentialverlaufs. Reicht die eingebrachte Energie aus, um von einem Potentialminimum zum nächsten zu gelangen, so ist dies ein irreversibler Prozess. Ist die eingebrachte Energie nicht ausreichend, um das Potentialminimum zu verlassen, so wird die Domänenwand nach Abschalten des äußeren Feldes wieder die Position geringster potentieller Energie einnehmen. Dies entspricht dem Zustand, den sie auch vor dem Anschalten des elektrischen Feldes innehatte. Solche Prozesse nennt man reversibel. Hierbei unterscheidet man zwei Fälle:

- das **Kleinsignal-Verhalten** für das die Probenantwort auf das externe Feld unabhängig von der Feldstärke ist – es finden ausschließlich reversible Prozesse statt.
- das **Rayleigh-Verhalten** im Bereich der linearen Abhängigkeit der Materialcharakteristika vom elektrischen Feld – erste irreversible Domänenwandbewegung tritt auf.

5.1 Kleinsignal-Verhalten

Ist die Anregungsfeldstärke so niedrig, dass die Messparameter unabhängig von der Feldamplitude sind, so bewegt man sich in der Kleinsignalregion. Innerhalb dieses Feldbereichs, der für weich dotiertes PZT bis etwa 10 V/mm und für stark gealtertes hart dotiertes PZT bis etwa 300 V/mm reicht [Hal99b; Hal01], ist die eingebrachte Energie so niedrig, dass nur der intrinsische Beitrag, sowie Domänenwandvibrationen zur Probenantwort beitragen.

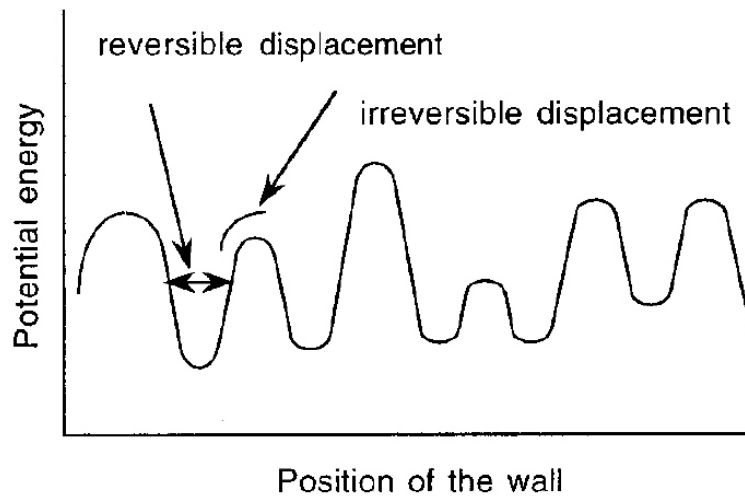


Abbildung 5.1: Reversible und irreversible Prozesse anhand der potentiellen Energie veranschaulicht [Dam97b]

5.1.1 Messung ohne DC-Offset-Feld

Zu den Kleinsignalmessungen ohne DC-Offsetfeld gehören im Prinzip alle Messungen, die mit geringen Wechselfeldamplituden durchgeführt werden, wie z.B. Impedanzspektroskopie oder Messungen mit Hilfe des Berlincourtometers zur Bestimmung des Piezokoeffizienten. Hierbei wird entweder ein ganzer Frequenzbereich vermessen, um das Relaxationsverhalten der Materialien zu untersuchen, oder die Frequenz wird festgehalten und die Änderung der Kleinsignalcharakteristika abhängig von anderen Umgebungsparametern wird ermittelt. Da der Fokus in dieser Arbeit auf den Messungen mit Offset-Feld liegt, sollen hier nur exemplarisch einige Arbeiten erwähnt werden.

Arlt et al. untersuchten die Frequenzabhängigkeit der Permittivität von Bariumtitanat- und PZT-Keramiken und verglichen die experimentellen Daten mit einem Modell [Arl94]. Dieses beschreibt die Relaxation der Permittivität durch die Emission von akustischen Scherwellen durch die ferroelastischen Domänenwände. Resonanz stellt sich ein, wenn die emittierte Wellenlänge der Domänenbreite entspricht. Dann weist der Imaginärteil der Permittivität ein Maximum auf, da bei Resonanz die Verluste am größten sind. Oberhalb dieser Frequenz können die Domänenwände der Anregungsfrequenz nicht mehr folgen und die Permittivität nimmt ab. Experimentell wird hier ein Überblick über den Einfluss von Temperatur, Korngrößen, Dotierungen und Zusammensetzungen auf das dielektrische Verhalten von BaTiO₃ und PZT gegeben. Das Modell der Scherwellenemission steht in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

Zhang et al. untersuchten 1988 das Kleinsignalverhalten und den Startpunkt des irreversiblen Schaltens an kommerziellem hart und weich dotierten PZT, sowie an PLZT [Zha88]. Hierzu wurden Permittivität ϵ_{33} und Piezokoeffizient d_{33} unter verschiedenen Amplituden und Frequenzen gemessen. Alle Materialien zeigen eine feldunabhängige Reaktion für Anregungsamplituden unter 20 V/mm (weiches PZT und PLZT) bzw. 80 V/mm (hartes PZT). Der Beginn des irreversiblen Schaltens ist hierbei im Bereich von 2 Hz bis 2 kHz unabhängig von der Frequenz. Die reversiblen Prozesse werden als thermisch aktivierte Domänenwandfluktuationen beschrieben. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes steigt die Wahrscheinlichkeit zur Domänennukleation, und mit Überschreiten des kritischen Feldes können irreversible Prozesse stattfinden. In einer weiteren Arbeit wurden Permittivität, longitudinaler und transversaler Piezokoeffizient und Polarisation abhängig von der Temperatur bestimmt [Zha94]. Diese Messungen wurden verwendet, um mit Hilfe des hydrostatischen Piezokoeffizienten $d_h = d_{33} + 2d_{31}$ intrinsische und extrinsische Anteile zu separieren. Es wird davon ausgegangen, dass sich d_h ändert, wenn es zu einer Gesamtvolumenänderung kommt, dies aber nur durch Änderung der intrinsischen Komponente hervorgerufen wird. Findet extrinsisches Domänenschalten statt, bleibt das Gesamtvolumen erhalten. Es zeigt sich, dass über den vermessenen Temperaturbereich $10\text{ K} < T < 300\text{ K}$ die intrinsischen Beiträge konstant bleiben und die Änderungen in ϵ_{33} , d_{33} und d_{31} nur durch die extrinsischen Beiträge hervorgerufen werden. Bei Raumtemperatur bringt daher die Bewegung der Domänenwände den hauptsächlichen Beitrag zur Permittivität und zum Piezokoeffizienten.

Bereits einige Jahre zuvor hatten Zhang et al. in einer breit angelegten Materialstudie an weich und hart dotierten, kommerziellen PZT-Massivkeramiken herausgefunden, dass bei sehr tiefen Temperaturen die Materialabhängigkeit von ϵ_{33} , d_{33} und d_{31} verschwindet und alle Proben für Temperaturen $T < 50\text{ K}$ das gleiche Verhalten aufweisen [Zha83]. Dies stützt obige These der thermisch aktivierten Domänenwandfluktuationen.

Für das bleifreie Material BNT-6BT finden sich in der Literatur Studien über den Einfluss der Dotierung auf Permittivität ϵ_{33} und Piezokoeffizient d_{33} . Li et al. untersuchten den Einfluss von Nb^{5+} , Co^{3+} und La^{3+} [Li04]. Für Temperaturen unter 100 °C steigt ϵ_{33} für alle Dotierungen im Vergleich zum undotierten System an, wobei die Dotierung mit Lanthan und Niob die höchsten Werte liefert. Für Temperaturen über 100 °C und damit im Bereich des Phasenübergangs dreht sich der Verlauf um und die mit Donatoren dotierten Zusammensetzungen weisen die niedrigsten Werte in der Permittivität auf. Der piezoelektrische Koeffizient d_{33} bleibt für Donatordotierung unverändert, während die Akzeptordotierung mit Co^{3+} zu einer Zunahme von d_{33} führt. Dies führen die Autoren auf die größeren Körner in mit Kobalt dotierten Proben und auf die damit veränderte Domänenstruktur zurück.

Die Zugabe von CeO_2 von bis zu 1 Gew% in BNT-6BT führt zu einem Anstieg der Permittivität und des piezoelektrischen Koeffizienten [Wan03]. Hierbei weist d_{33} bei einer Dotierung mit 0,4 Gew% ein Maximum auf, während ϵ_{33} kontinuierlich mit der Dotierung zunimmt. Die Po-

larisationshysterese der mit 0,4 Gew% CeO₂ dotierten Probe zeigt eine höhere remanente Polarisierung und höheres Koerzitivfeld verglichen mit einer undotierten Zusammensetzung.

5.1.2 Messung mit DC-Offset-Feld

Messungen der Permittivität unter zusätzlichem Anlegen eines DC-Offsetfeldes können dazu verwendet werden, den reversiblen Beitrag der Domänen an der gesamten Polarisationshysterese zu bestimmen. Dabei ist zu beachten, dass die Permittivität immer auch von der vorherrschenden Domänenstruktur bestimmt ist, die durch das Offset-Feld eingestellt wird. Bar-Chaim et al. führten solche Messungen 1973 an drei kommerziellen PZT Zusammensetzungen durch, davon zwei mit rhomboedrischer Kristallstruktur und eine aus dem Bereich der morphotropen Phasengrenze [BC74]. Hierbei untersuchten sie die Abhängigkeit der ϵ_{33} -Hysteresen von der Messtemperatur ($31\text{ °C} < T < 160\text{ °C}$) und der Frequenz ($1\text{ kHz} < f < 1\text{ MHz}$) des AC-Signals. Mit abnehmender Messfrequenz bildet sich zusätzlich zu den beiden Hauptmaxima, die etwa mit dem Koerzitivfeld zusammenfallen, auf positiver und negativer Feldseite jeweils ein Nebenmaximum aus. Mit abnehmender Temperatur verschiebt sich die Lage der Hauptmaxima zu höheren DC-Feldstärken und die Nebenmaxima, die bei gleicher Frequenz und höherer Temperatur noch existierten, verschwinden. Dies führen Bar-Chaim et al. auf die Koexistenz von 180°- und Nicht-180°-Schalten der Domänen zurück und beschreiben dies in einem Modell für 180°- und 90°-Schalten. Da die Anpassung der Polarisationsrichtung bei Feldumkehr im 180°-Schalten nur einen Schritt benötigt, im 90°-Schalten aber zwei, die dazu noch mit der Entstehung von hohen mechanischen Spannungen einhergehen, ist die ϵ_{33} -Hysterese als Überlagerung beider Prozesse zu betrachten. Das Koerzitivfeld wird als Gauss-verteilt angenommen. Dies führt zur Verbreiterung der Maxima in der ϵ_{33} -Hysterese. Die Relaxationsfrequenz des 90° Prozesses liegt deutlich unter der des 180° Prozesses, was zur Unterdrückung der Nebenmaxima bei hohen Frequenzen führt. Ebenso verschwinden die Nebenmaxima bei abnehmender Temperatur. Bar-Chaim et al. unterscheiden in ihrem Modell zwischen inkrementeller Permittivität, die der durch das AC-Feld gemessenen entspricht, und differentieller Permittivität, die man durch Ableiten der Polarisationshysterese erhält.

Hiermit konsistente Messungen wurden von Zhang et al. durchgeführt [Zha88]. Sie fanden eine Abnahme von ϵ_{33} mit steigendem Offset-Feld bis 1,6 kV/mm. Dies wird durch die Abnahme der Domänenwanddicke begründet, da mit steigendem Offset-Feld die Probe besser gepolt wird. Die Koexistenz von reversiblen und irreversiblen Prozessen bei Messungen unter DC-Offset zeigt, dass sich auf jeder Offset-Stufe die Probe in einem energetisch stabilen Zustand befindet, der das System gegen kleine Auslenkungen aus dem Minimum stabilisiert. Bolten et al. untersuchten die Polarisationshysterese und die Kleinsignalcharakteristika von dünnen Filmen und Massivkeramiken [Bol99; Bol03; Bol04]. Hierzu wurde zum einen ei-

ne kontinuierliche Polarisationshysterese gemessen, sowie die Kapazität der Proben unter verschiedenen Offset-Spannungen bestimmt. Durch Integration der Kapazitätswerte erhält man den reversiblen Anteil der Polarisation. Die Polarisationshysterese weist eine starke Frequenzabhängigkeit auf. Dies zeigt sich darin, dass die Maxima der Kapazitätsmessung nicht mit den Koerzitivfeldern der Polarisationsmessung übereinstimmen. Um diesen Frequenzeffekt auszuräumen, wurden statische Polarisationsmessungen vorgenommen. Hierzu wurden die vorgepolten Proben mit einem bestimmten Feld für eine Sekunde beaufschlagt und danach voll durchgepolnt. Der Strom, der hierbei floss, wurde verwendet um den statischen Polarisationszustand des jeweiligen Offsetfeldes zu bestimmen. Ein vergleichbares Verfahren wurde angewandt, um die Kapazität zu bestimmen [Bol99]. Es zeigte sich, dass PZT-Filme generell einen höheren Anteil an reversiblen Schalten aufweisen als Massivkeramiken. Dies wird dadurch begründet, dass in Filmen die Domänenwandverschiebung weniger stark ausgeprägt ist, sondern die Verbiegung von ansonsten unbeweglichen Wänden vorherrscht [Bol03]. Dass Domänenwände um Defekte herum verbogen werden können, wurde von Yang et al. mittels optischer Untersuchungen an LaTaO_3 nachgewiesen [Yan99]. An denselben PZT Zusammensetzungen untersuchten Bolten et al. auch die Dehnung und den piezoelektrischen Koeffizienten [Bol04]. Auch hier zeigte sich, dass reversible Domänenwandbeiträge in Filmen vorherrschen, während in Massivkeramiken irreversible Prozesse einen großen Einfluss haben. Dies gilt sowohl für die ferroelektrischen als auch für die ferroelastischen Beiträge. Daraus wurde gefolgert, dass vor allem die nicht- 180° Domänenwandbeiträge das reversible Schaltverhalten in PZT Filmen bestimmen. In ferroelektrischen Filmen hat das Substrat großen Einfluss auf die mechanischen Randbedingungen. Dies führt dazu, dass irreversibles nicht- 180° Schalten unterdrückt wird und nur reversible Domänenwandvibrationen zugelassen werden.

Für PZT-Filme wurde weiterhin die Entwicklung der Polarisations- und Kapazitätshysteresen unter dem Einfluss von bipolarer Zyklisierung untersucht. Hierbei degradieren nur die irreversiblen Beiträge durch die elektrische Zyklisierung nicht aber die reversiblen. Eine genauere Erklärung dieses Prozesses wurde nicht gegeben.

5.2 Rayleigh-Verhalten

Für Anregungsfelder, welche den Kleinsignalbereich übersteigen, aber noch deutlich unter der Koerzitivfeldstärke liegen, schließt sich der Rayleigh-Bereich an. In diesem ist die Probenantwort linear von der angelegten elektrischen Feldstärke abhängig. Ursprünglich wurde das Rayleigh-Gesetz zur Beschreibung von Ferromagnetika unter niedriger Magnetfeldamplitude entwickelt [Ray87]. Damjanovic et al. konnten zeigen, dass es sich ebenso zur Beschreibung von Ferroelektrika eignet [Dam96; Dam97a; Dam97b; Dam98]. Die untersuchten Materialien waren Niob-dotiertes Blei-Zirkonat-Titanat, grobkörniges Barium-Titanat, Niob-

dotiertes Bismut-Titanat und Strontium-Bismut-Titanat. Die Proben wurden mechanisch mit einer niedrigen AC-Last $X = X_0 \cdot \sin(\omega t)$ beaufschlagt. Abhängig von der Probenzusammensetzung lagen die Maximaldrücke bei 2–12 MPa. Die Probenantwort wurde in Form des Piezokoeffizienten d_{33} und der Ladungsdichte Q_0 gemessen. Für alle Proben zeigte sich eine lineare Abhängigkeit der Parameter von der Druckamplitude, die durch folgende Gleichungen beschrieben werden können [Dam96]:

$$Q_0 = d_{init}X_0 + \alpha X_0^2 \quad (5.1)$$

$$d_{33} = d_{init} + \alpha X_0 \quad (5.2)$$

Diese entsprechen ihrer Form nach den Rayleigh-Gleichungen des Magnetismus, wobei d_{init} dem Achsenabschnitt der Geraden entspricht und damit den reversiblen Anteil der Probenantwort repräsentiert. Der Rayleigh-Koeffizient α entspricht der Steigung der Geraden und spiegelt den irreversiblen Anteil wider, der dadurch gegeben ist, dass bei genügend hoher Anregungsamplitude Domänenwände aus ihren Gleichgewichtspositionen in benachbarte stabile Potentialminima bewegt werden können. Da diese Gleichungen unabhängig von den möglichen ferroelektrisch-ferroelastischen Domänenwandkonfigurationen der Materialien gelten, konnte mit dieser Arbeit die universelle Gültigkeit der Rayleigh-Gesetze für ferroelektrische und ferroelastische Materialien nachgewiesen werden.

Die Untersuchungen von Damjanovic et al. an grob- und feinkörnigem Barium-Titanat sowie an PZT unterschiedlicher Zusammensetzungen im rhomboedrischen, tetragonalen und morphotropen Bereich zeigten die Abhängigkeit des Rayleigh-Verhaltens von der Kristall- und der Mikrostruktur [Dam97a]. Feinkörniges Barium-Titanat und PZT mit tetragonaler Kristallstruktur zeigen hierbei ähnliche Eigenschaften:

- geringer Beitrag irreversibler Domänenwandbewegungen verglichen mit grobkörnigem Barium-Titanat oder rhomboedrischem bzw. morphotropem PZT
- schwache Abhängigkeit des Piezokoeffizienten d_{33} vom aufgebrachten Vordruck, der zwischen 8 MPa und 15 MPa lag

Dieses Verhalten wurde auf die Existenz interner Spannungen und dadurch auf die Klemmung von Domänenwänden zurückgeführt. Zum selben Ergebnis kommen García et al. mit einer Studie an undotierten und Niob- bzw. Eisen-dotierten PZT-Keramiken aus dem tetragonalen, rhomboedrischen und morphotropen Bereich des Phasendiagramms [Gar08]

Hall et al. untersuchten das Rayleigh-Verhalten von hart und weich dotiertem kommerziellen PZT [Hal99b]. Weich dotiertes PZT zeigt gute Übereinstimmung mit dem erwarteten Rayleigh-Verhalten. Bei hart dotiertem PZT zeigt sich auch ein Bereich linearer Reaktion, allerdings ist der Verlauf abhängig vom Grad der Alterung des Materials. Für mehrere Wochen

gealtertes PZT zeigt eine geringere Steigung im Rayleigh-Graph als Material, das man nur einen Tag hat altern lassen. Wie in Kapitel 3.1 erläutert, kann Alterung durch Reorientierung von Defektdipolen beschrieben werden. Dieses Modell führen Hall et al. an, um die Unterschiede in den Rayleigh-Koeffizienten verschieden stark gealterter PZT-Proben zu erklären. Die allmähliche Umorientierung der Defektdipole führt zu einer stärkeren Klemmung der Domänenwände und damit zu einer Abnahme des Rayleigh-Koeffizienten.

García et al. fokussierten bei ihren Untersuchungen an hart dotiertem PZT auf den Einfluss der reversiblen Prozesse und das Verhältnis zwischen Permittivität ϵ' und dielektrischen Verlusten ϵ'' [Gar05]. Für ein Material, das den Rayleigh-Gesetzen gehorcht, hängen sowohl die Permittivität als auch die dielektrischen Verluste linear von der Anregungsamplitude ab. Das Verhältnis zwischen ϵ'' und dem Anstieg der Permittivität $\delta\epsilon' = \epsilon' - \epsilon_L$, wobei ϵ_L der Permittivität bei Null-Feld entspricht, ist eine materialunabhängige Konstante:


$$m_\epsilon = \epsilon'' / \delta\epsilon' \cong 0,42. \quad (5.3)$$

Hart dotiertes PZT zeigt keinen linearen Anstieg von ϵ'' und $\delta\epsilon'$, wie man es bei Rayleigh-Verhalten erwartet. Trägt man aber ϵ'' über $\delta\epsilon'$ auf, erhält man einen linearen Verlauf. Der Faktor m_ϵ liegt mit 0,18 jedoch weit unter dem erwarteten Wert. Daraus folgt, dass es für hart dotiertes PZT Prozesse gibt, die sich zwar in der Permittivität widerspiegeln, aber keine Verluste im Material verursachen. Garcia et al. benennen diese Beiträge als reversible Prozesse, bei denen eine Domänenwand zwar zwischen zwei Pinningzentren verbogen wird, diese aber nicht überwinden kann [Gar05]. Auf Basis dieser Studien wurde außerdem gezeigt, dass zur Alterung von Akzeptoren-dotiertem PZT allein die irreversiblen Prozesse beitragen, hingegen der reversible Anteil unverändert bleibt.

Für gepoltes, Akzeptor-dotiertes PZT zeigt sich eine deutlich stärkere Anisotropie zwischen der Änderung der Permittivität senkrecht ($\delta\epsilon_{11}$) und parallel ($\delta\epsilon_{33}$) zur Polungsrichtung, als für Donator-dotiertes PZT [Gar08]. Die Defektassoziate aus Sauerstoffleerstellen und Akzeptorionen, die sich in einer gepolten Keramik entlang der Polungsrichtung orientieren, haben somit großen Einfluss auf die Domänenwandbewegung.

Den Einfluss verschiedener Donator-Dotierungen auf das Rayleigh-Verhalten wurde mittels Niob dotierten PZT-Filmen von Bolten et al. untersucht [Bol00]. Sie fanden einen linearen Zusammenhang zwischen der Dotierkonzentration, die zwischen 0 und 2 At.% lag, und dem reziproken Rayleigh-Koeffizienten. Mit zunehmender Dotierung und damit mit zunehmender Defektdichte nimmt der Rayleigh-Koeffizient ab. Dies bedeutet, dass mit zunehmender Defektkonzentration die irreversiblen Prozesse verringert werden. Bolten et al. erklären dies dadurch, dass sich durch die erhöhte Defektkonzentration der Einfluss der Defekte auf die Domänenwände gegenseitig ausgleicht und somit die effektive Klemmung der Domänenwände vermindert wird.

Weitere Untersuchungen an Mangan-dotiertem Barium-Titanat führten zu keinem klar ab-



gegrenzten Rayleigh-Bereich, sondern eher zu einem Verlauf mit stetig zunehmender Steigung [Hal99a].

6 Experimentaltteil

6.1 Materialherstellung

Für die Experimente der unipolaren Ermüdung und für die Untersuchungen der reversiblen und irreversiblen Domänenwandprozesse wurden zum einen kommerzielle PZT-Massivkeramiken der Firma PI Ceramics (Lederhose, Deutschland) verwendet. Sie werden im Folgenden mit PIC151 bezeichnet. Es handelt sich hierbei um eine weich dotierte Keramik mit der Zusammensetzung $\text{Pb}_{0.99}[\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.47}(\text{Ni}_{0.33}\text{Sb}_{0.67})_{0.08}]\text{O}_3$.

Zum anderen wurden nicht-kommerziell gefertigte Massivkeramiken verwendet. Hierbei handelt es sich um PZT mit einem Zirkon-Titan Verhältnis von 52,5 mol% zu 47,5 mol% und kombinierter Donator-Akzeptor Dotierung. Es wurden Proben mit jeweils 1mol% Lanthan und verschiedenen Eisengehalten bis zu 0,5 mol% verwendet, die an der Universität Karlsruhe (TH) im Institut für Keramik im Maschinenbau (IKM) hergestellt wurden. Im Folgenden werden Proben dieser Kompositionen mit „KLa_xFe“ bezeichnet, wobei x den Gehalt an Eisen in mol% angibt.

Die Experimente zur Alterung wurden an mit Eisen dotierten PZT-Proben mit einem Zirkon-Titan-Verhältnis von 54/46 durchgeführt. Der Eisengehalt lag zwischen 0 mol% und 1 mol%. Auch diese Proben wurden im Karlsruher IKM gefertigt und werden im weiteren Verlauf mit KPur_xFe bezeichnet.

Alle nicht-kommerziellen Proben wurden über eine konventionelle Mischoxidroute hergestellt. Hierzu wurden die Ausgangspulver im benötigten Verhältnis gemischt und kalziniert. Das Probenpulver wurde danach zu Grünkörpern verpresst und bei 1050 °C für 6 Stunden an Luft gesintert. Aus den zylinderförmigen Körpern mit einem Durchmesser von etwa 9,6 mm wurden mittels einer Diamantdrahtsäge (Well 2420, Well Diamantdrahtsagen GmbH, Mannheim) etwa 1 mm dicke Scheiben geschnitten.

Im Rahmen der Diplomarbeit von *Dipl.-Ing. Matthias Ehmke* wurden bleifreie Piezokeramiken der Zusammensetzung $(\text{Bi}_{0.47}\text{Na}_{0.47}\text{Ba}_{0.06})\text{TiO}_3$ (BNT-6BT) mit und ohne 1 mol% Kupferoxidzusatz hergestellt. Da das verwendete Ausgangspulver Na_2CO_3 sehr hygroskopisch ist, wurde es bis zur Verwendung bei 100°C gelagert. Die Pulver wurden stöchiometrisch gemischt und bei 900 °C für 3 Stunden kalziniert. Danach wurde einem Teil des Pulvers Kupferoxid zugesetzt und aus den Pulvern Grünkörper gepresst. Durch den Zusatz von Kupferoxid und die hierdurch entstehende Flüssigphase beim Sintern kann eine niedrigere Temperatur

zum Sintern verwendet werden. Somit betrug die Sintertemperatur für die Proben mit Kupferzusatz 950 °C, wohingegen die Proben ohne Kupferzusatz bei 1150 °C gesintert wurden. Die Sinterzeit war für alle Proben drei Stunden. Die fertigen Proben hatten etwa eine Dicke von 1 mm und mussten daher nicht zurechtgeschnitten werden.

6.2 Probenpräparation

Abhängig von der Art des Experiments war es nötig, die verwendeten Proben unterschiedlich zu präparieren. Im Folgenden werden die verschiedenen Präparationsroutinen aufgelistet.

6.2.1 Ermüdung bei Raumtemperatur und Alterungsexperimente

Für die Ermüdungsexperimente bei Raumtemperatur wurden kommerzielle PIC151 Proben, codotierte Proben der Serie KLa_xFe und die bleifreien BNT-6BT Proben mit und ohne Kupferzusatz verwendet. Die Alterungsexperimente wurden an den nur mit Eisen dotierten Proben (KPur_xFe) durchgeführt. Die kommerziellen Proben lagen bereits als vorpräparierte Scheiben mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Dicke von 1 mm vor. Um eine definierte Oberflächenrauigkeit zu erhalten, wurden alle Proben mit Diamantpasten (DP-Pasten, Firma Struers) in einer Poliermaschine (Jean Wirtz, Phoenix 4000) bearbeitet. Die feinste Körnung der Polierpaste betrug hierbei 1 μm . Nach dem letzten Polierschritt wurden die Proben in Aceton gereinigt und in einem Ofen bei 400 °C für 2 Stunden ausgeheizt. Durch diesen Schritt wurden mechanische Verspannungen, die durch das Polieren eingebracht werden, beseitigt.

Alle Proben wurden mit Silberelektroden besputtert. Dazu wurde in einer Sputteranlage (Sputter Coater SCD 050, Balzers) auf beiden Flächen unter Argonatmosphäre bei 60 mA Plasmastrom 50 nm Silber abgeschieden. Um die Proben gegen Kratzer zu schützen und die Stromverteilung über der Elektrode zu verbessern, wurde eine Silberpaste (C80415D5, Gwent Electronic Materials Ltd., Pontypool, Großbritannien) aufgebracht und bei 400 °C für 2 Stunden eingebrannt. Nach dem Aufbringen des Elektrodenmaterials und der Schutzschichten, wurden die elektrodierten Ränder der Proben mit Schleifpapier entfernt.

6.2.2 Ermüdung bei erhöhten Temperaturen und elektrischen Feldern

Für die Ermüdungsexperimente bei erhöhten Temperaturen und Feldern wurden ausschließlich kommerzielle Proben PIC151 verwendet. Diese hatten auf Grund der Geometrie des Probenhalters einen Durchmesser von 6 mm und waren von PI Ceramics bereits mit einer Silberelektrode versehen. Die Elektrode wurde bei 850 °C eingebrannt, wobei ein Rand

von 0,25 mm unelektrodiert gelassen wurde. Eine weitere Schutzschicht war nicht notwendig, da die kommerziellen Elektroden mechanisch stabil genug waren. Da diese Proben vom Hersteller vorgepolt waren, wurde mit ihnen eine zusätzliche Ermüdungsserie bei Raumtemperatur durchgeführt. Dies gewährleistete einen vergleichbaren Ausgangszustand mit den Zyklieren, die bei erhöhten Temperaturen durchgeführt wurden.

6.3 Experimentelle Aufbauten

6.3.1 Charakterisierung der Probeneigenschaften

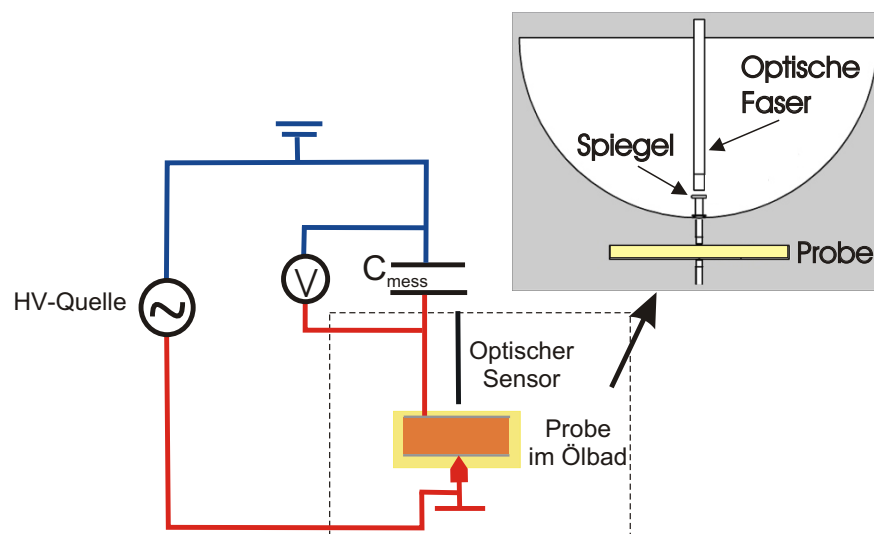


Abbildung 6.1: Schematischer Sawyer-Tower-Aufbau mit Dehnungssensor

Es wurden vier verschiedene Parameter zur Charakterisierung der Proben herangezogen, deren Messung simultan erfolgte. Dies sind Polarisierung und Dehnung, die als Großsignalparameter bezeichnet werden, sowie der dielektrische und der piezoelektrische Koeffizient. Um Überschlüge über den Probenrand zu vermeiden, wurden alle Proben während der Zyklierung oder Charakterisierung in Silikonöl (Wacker Chemie AG, Silikonöl AK35) getaucht. Um die dielektrischen Eigenschaften der Keramiken abhängig von der Temperatur untersuchen zu können, wurde die gleiche Messmethodik verwendet wie auch zur Charakterisierung des Ermüdungszustands. Die Proben wurden zwischen zwei elektrische Kontakte gespannt und in ein Ölbad eingelassen, das bis zu 200 °C aufgeheizt werden kann. Auf die Vermessung der piezoelektrischen Eigenschaften abhängig von der Temperatur im unermüdeten Zustand wurde vorerst verzichtet, da die störungsfreie Benutzung eines Dehnungssensors im Ölbad größere messtechnische Herausforderungen mit sich bringt. Die Charakterisierung der Ermüdung fand immer bei Raumtemperatur statt, auch für die Proben, die bei hohen Temperaturen zyklisiert wurden.

Polarisation und Dehnung

Zur Messung von Polarisation und Dehnung wurde die Probe in einen modifizierten Sawyer-Tower Aufbau eingebaut (siehe Abbildung (6.1)). Sie wurden in einem kleinen Ölbad zwischen zwei abgerundeten Metallspitzen gelagert, deren untere unbeweglich war und den Spannungskontakt bildete. Die obere Messspitze bildete den Massekontakt und war mit einer Bogenfeder verbunden, auf deren Innenseite mittig ein polierter Metallkopf aufgebracht war. Dieser diente als spiegelnde Gegenfläche zu einem optischen Sensor (Firma Philtec, Modell D63), der mit geringem Abstand über dem Metallkopf angebracht war. Der Sensor strahlte Licht auf den Spiegel und registrierte die Intensität der zurück reflektierten Strahlung. Dehnte die Probe sich auf Grund eines angelegten elektrischen Feldes aus, so verringerte sich der Abstand zwischen Spiegel und optischem Sensor. Aus der Änderung der Lichtintensität konnte die Änderung der Probendicke ermittelt werden. Zur Messung der Polarisation wurden die Proben mit einem Messkondensator der Größenordnung $10\ \mu\text{F}$ verbunden, der zwischen Probe und Massekontakt geschaltet war, und dessen Spannungsabfall während eines Messzyklus bestimmt wurde.

Permittivität und piezoelektrische Konstante

Um parallel zur Messung von Polarisation und Dehnung auch die Hysteresen der dielektrischen und piezoelektrischen Koeffizienten ϵ_{33} und d_{33} aufnehmen zu können, wurde das elektrische Messfeld nicht kontinuierlich, sondern schrittweise mit einer Haltezeit von 5,5 s für jede Feldstärke variiert. Ein Lock-In Verstärker (SR 830, Scientific Instruments) erzeugte ein schwaches Wechselspannungssignal der Frequenz 1 kHz und der Amplitude $U_{\text{AC}} = 0,5\ \text{V}$. Dieses Signal wurde in einer im Haus entwickelten Mischbox um den Faktor 10 verstärkt und auf das DC-Signal moduliert. Die verwendete Frequenz wurde so gewählt, dass sie weit genug von den Resonanzfrequenzen der Probe und des Messaufbaus entfernt lag. Die Amplitude des AC-Signals war so niedrig, dass man sich noch unterhalb des Rayleigh-Bereichs befand (siehe Kapitel 5) und die Probenantwort unabhängig vom verwendeten elektrischen Feld war. Die dielektrische und piezoelektrische Probenantwort auf das AC-Signal wurde von jeweils einem Lock-In Verstärker mit dem in die Mischbox gespeisten Referenzsignal abgeglichen und so die sogenannten Kleinsignalparameter Permittivität ϵ_{33} und Piezokoeffizient d_{33} herausgefiltert. Ein Schema des verwendeten Aufbaus ist in Abbildung (6.2) zu sehen.

6.3.2 Die elektrische Zyklierung

Alle Ermüdungszyklierungen wurden bei einer Frequenz von 50 Hz und Feldstärken zwischen 2 und 3,5 kV/mm an 3-5 Proben durchgeführt. Um die Bereitstellung des gewünschten Signals selbst bei Ansteuerung einer größeren Probenzahl zu gewährleisten, muss die ver-

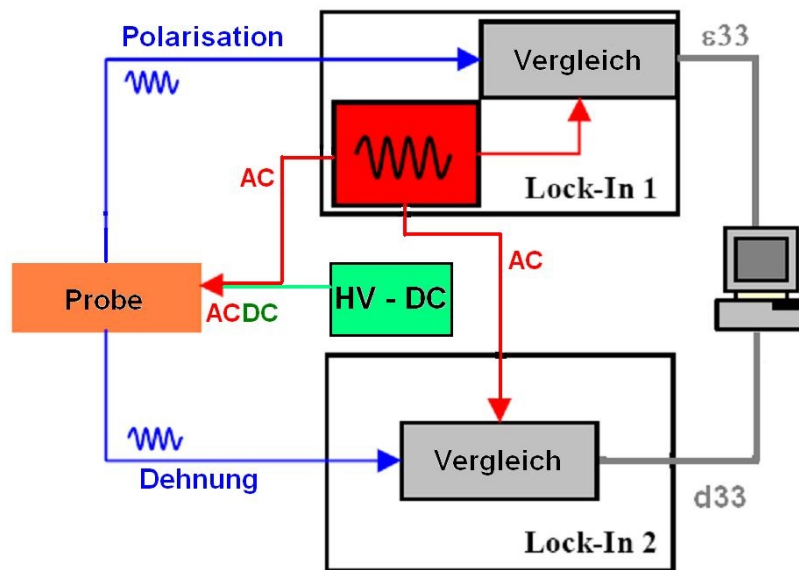


Abbildung 6.2: Schematischer Kleinsignalaufbau

wendete Spannungsquelle einen genügend hohen Strom liefern können. Zu diesem Zweck wurde im Haus eine AC-Quelle gefertigt, die eine Maximalspannung von 3 kV und einen Maximalstrom von 2 A liefern kann. Diese erzeugt ein bipolares Signal mit der Frequenz 50 Hz. Um die Probe mit einem unipolaren Signal beaufschlagen zu können, wurde dieser AC-Quelle eine DC-Quelle (1 kV/300 mA) vorgeschaltet, die das benötigte Offset-Potential vorgab (siehe Abbildung (6.3)). Für die Zyklierungen, die unipolare Spannungen größer als 2 kV benötigten, wurde eine kommerzielle Spannungsquelle der Firma TREK verwendet (Modell 20/20C), die über einen Frequenzgenerator (33120A, Hewlett Packard) angesteuert wurde.

Für die Ermüdung bei Raumtemperatur wurden die Proben zwischen zwei weiche Federn gespannt, welche den elektrischen Kontakt herstellten, gleichzeitig aber nur geringen mechanischen Druck auf die Proben gaben. Um bei höheren Temperaturen zu zyklieren, mussten die Proben in ein beheizbares Ölbad (Lauda Compactthermostat C6 CS) getaucht werden. Da es hier durch die Umwälzung des Öls zu starken Verwirbelungen kommt, wurden Probenhalter verwendet, welche die Proben vollständig umschließen (siehe Abbildung (6.4)). Diese geben durch ihr Eigengewicht einen Vordruck von etwa 123 kPa auf die Proben. Messungen der Polarisationshysterese in diesem Halter zeigen keine signifikanten Unterschiede zu Messungen, die mit einem Federhalter durchgeführt wurden. Der Einfluss des Haltergewichts auf die Proben kann somit vernachlässigt werden.

Da sich die Proben nach Abschalten des Zyklierfeldes noch eine gewisse Zeit auf erhöhter Temperatur befanden, bis sie aus dem Ölbad und dem Probenhalter ausgebaut waren, wurde der Einfluss erhöhter Temperatur auf die Ermüdung nach unipolarer Zyklierung unter-

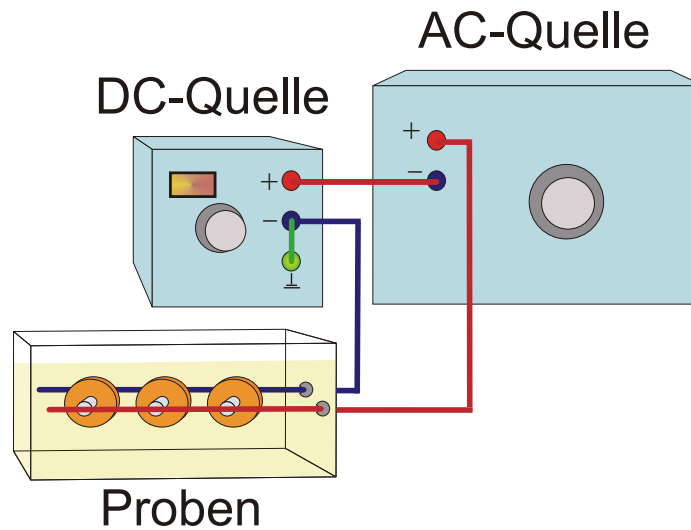


Abbildung 6.3: Schematische Darstellung des unipolaren Zykliaufbaus

sucht. Dafür wurden PIC151 Proben mit $6 \cdot 10^7$ Zyklen bei 50 Hz und einem Feld von 2 kV/mm beaufschlagt. Nach der Zyklisierung wurde für jede Probe die unipolare Polarisations- und Dehnungshysterese gemessen. Danach wurde jeweils eine Probe im Ofen bei Temperaturen zwischen 50 °C und 175 °C für Zeiten zwischen 15 Minuten und einer Stunde ausgeheizt und wiederum die unipolare Polarisation und Dehnung gemessen. Außer für 175 °C und einer Stunde Ausheizzeit zeigen sich keine signifikanten Änderungen der Hysteresen. Somit ist bei einer ungefähren Abkühlzeit von 10 Minuten nach Abschalten des Feldes kein nennenswerter Rückgang der Ermüdungseffekte zu erwarten.

6.3.3 Alterung

Um das Alterungsverhalten von Akzeptor-dotiertem PZT untersuchen zu können, mussten die Proben zunächst entaltert werden. Dies kann elektrisch durch bipolare Zyklisierung der Proben geschehen, oder thermisch durch Aufheizen der Proben über die Curie-Temperatur.

Thermische Entalterung und zeitabhängige Alterung

Die Proben wurden für 10 Minuten in einem Ofen auf 450 °C aufgeheizt. Dabei wurden die elektrodierten Seiten mittels Alufolie kurzgeschlossen, um Ladungsausgleich zu gewährleisten. Nach der Ausheizphase wurden die Proben in destilliertem Wasser auf Raumtemperatur

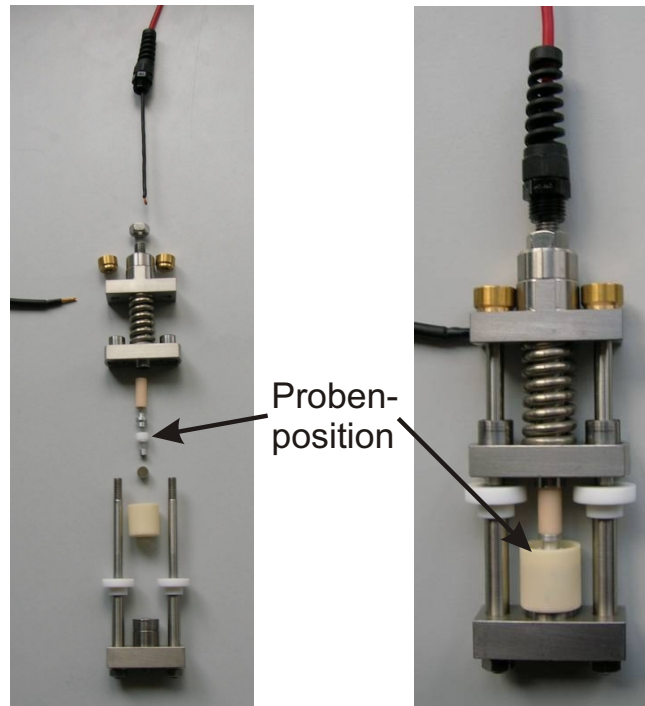


Abbildung 6.4: Halterung zur Probenzyklisierung im Ölbad

abgeschreckt, um die Alterungsprozesse, die bei hohen Temperaturen sehr schnell ablaufen, zu unterbinden [Mor05]. Nur so erhält man direkt nach dem Abschreckprozess ungealterte Probencharakteristika. Zur Bestimmung des Alterungsverlaufs wurden Polarisationshysteresen mittels eines Sawyer-Tower Schaltkreises aufgenommen. Die Proben wurden mit einem bipolaren Dreieckssignal der Frequenz 55 mHz und der Amplitude ± 2 kV/mm beaufschlagt. Das Alterungsverhalten wurde sowohl für gepolte als auch für ungepolte Keramiken untersucht. Im ungepolten Fall mussten die Proben nach jeder Messung erneut entaltert und für bestimmte Zeiten liegen gelassen werden. Im gepolten Fall wurden die Proben einmal zu Anfang entaltert. Danach wurden sie mit zwei Zyklen des Messfeldes gepolt und in regelmäßigen Abständen erneut vermessen, ohne sie jedoch in der Zwischenzeit erneut zu entaltern.

Elektrische Entalterung

Zur elektrischen Entalterung wurden die kurzgeschlossenen Proben zunächst auf 450 °C aufgeheizt und über einen Zeitraum von etwa einem Tag auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Charakterisierung erfolgte im Aufbau, der in Abschnitt (6.3.1) beschrieben ist. Hierzu wurde ein unipolarer und ein bipolarer Zyklus mit einer Maximalfeldstärke von 3 kV/mm und einer Messfrequenz von 2 mHz angelegt. Danach wurden die Proben bei $E_{\text{max}}=5$ kV/mm und einer Frequenz von 55 mHz bipolar zyklisiert. Nach jeweils 10 Zyklen wurde eine erneute Charak-

terisierung vorgenommen. Vor dem Experiment wurde überprüft, ob es in den Proben nach Abschalten des Zyklierfeldes zu einer signifikanten Rückalterung des Materials kommt. Da die Zeit zwischen Zyklierung und Charakterisierung weniger als eine Minute betrug, konnte dieser Effekt vernachlässigt werden.

6.3.4 Leitfähigkeit

Der experimentelle Aufbau zur Messung der Leitfähigkeit von PZT-Proben bestand aus einem Vakuum-fähigen Ofen (TRECSOM, National Academy of Science of Ukraine), in welchem Temperaturen zwischen $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ angefahren werden konnten, einer Hochspannungsquelle (FUG, HCB14-12500) und einem Elektrometer (Keithley 6517B Electrometer / High Resistance Meter) zur Messung der auftretenden Ströme. Die erforderlichen Messtemperaturen wurden mit Hilfe eines Temperaturreglers (UTRECS K.43-1000, National Academy of Science of Ukraine) eingestellt. Das elektrische Feld, welches während der gesamten Messungen und Heizphasen an der Probe anlag, war 200 V/mm . Für die Messungen wurde die Probe auf eine bestimmte Temperatur aufgeheizt und etwa 10 Minuten gehalten, bis der gemessene Strom annähernd konstant war. Der verwendete Temperaturbereich lag zwischen $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $350\text{ }^{\circ}\text{C}$.

6.4 Datenanalyse

6.4.1 Ermüdung

Zur Charakterisierung des zeitlichen Ermüdungsverlaufs wurden nach jeder Dekade Zyklen die Hysteresen des Groß- und Kleinsignals aufgenommen. Folgende charakteristischen Parameter, die in Abbildung (6.5) skizziert sind [Bal06a], wurden verwendet, um den Ermüdungsverlauf zu beschreiben:

- **Offset-Feld**

Mit zunehmender Ermüdung zeigt sich in der Polarisationshysterese eine Verschiebung des negativen Koerzitivfeldes zu betragsmäßig höheren Feldern, während das positive Koerzitivfeld weitgehend unbeeinflusst bleibt. Diese Drift wird als internes Bias-Feld oder Offset-Feld bezeichnet:

$$E_{bias} = -(E_c^+ - E_c^-)/2 \quad (6.1)$$

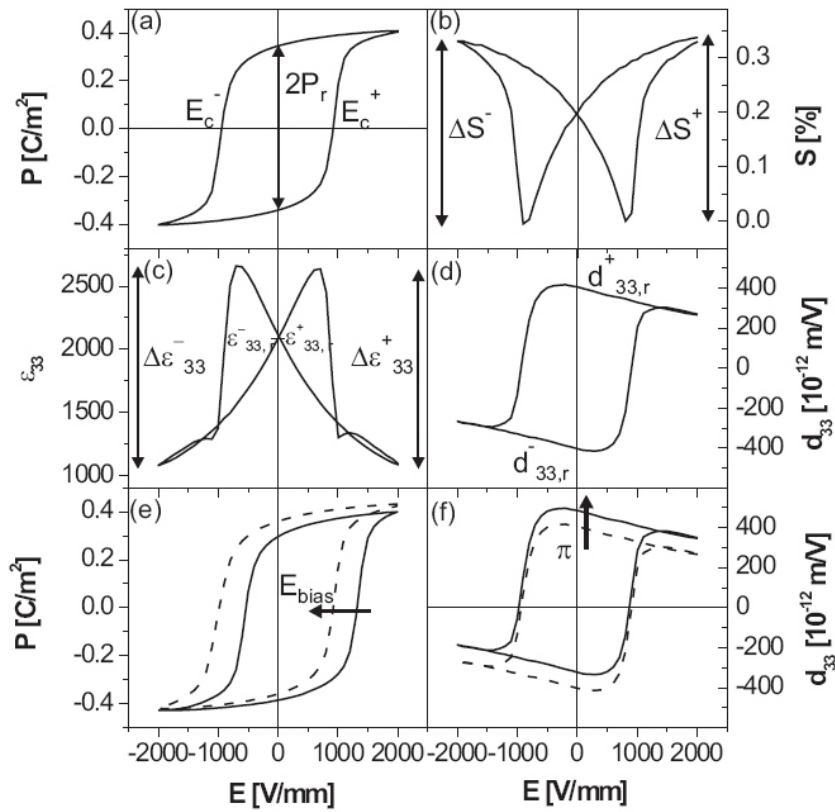


Abbildung 6.5: a)-d) Für die Analyse wichtige Datenpunkte markiert in den Groß- und Kleinsignalthyresen von PIC151, e) und f) Veranschaulichung des Offset-Feldes und der Offset-Polarisation [Bal06a]

• Offset-Polarisation

Eine Verschiebung der Polarisationshysterese entlang der Polarisationsachse ist nicht direkt ablesbar, da die Messmethode nur die Änderung der Polarisation wieder gibt und keine absolute Messung darstellt. Um die Offset-Polarisation dennoch bestimmen zu können, muss man daher auf die absolut gemessenen Parameter ϵ_{33} und d_{33} zurückgreifen.

Die ferroelektrische Dehnung setzt sich zusammen aus dem piezoelektrischen und dem elektrostriktiven Verhalten der Proben. Damit ergibt sich aus den Gleichungen 2.13 und 2.15 folgender Zusammenhang für die Dehnung in Feldrichtung:

$$S_3 = d_{33}(E)E + Q_{eff}P_3^2(E) \quad (6.2)$$

Da in dieser Arbeit polykristallines Material verwendet wurde, muss hier statt des Elektrostriktionskoeffizienten Q_{3333} der effektive Koeffizient Q_{eff} verwendet werden. Er wird

als feldunabhängige Materialkonstante angenommen. Für $E=0$ vereinfacht sich die Formel zu

$$S_3(0) = Q_{eff} P_3^2(0) \quad (6.3)$$

Unter der Annahme, dass sich ϵ_{33} und d_{33} linear mit dem elektrischen Feld ändern, insofern es nur klein genug gewählt wird, erhält man durch Ableitung von Gleichung 6.3 nach dem Feld:

$$d_{33}(0)/\epsilon_{33}(0) = 2Q_{eff}\epsilon_0(P_3(0) + \pi) \quad (6.4)$$

Um aus den Messwerten der Permittivität und des Piezokoeffizienten den Offset bestimmen zu können, muss die normierte Abweichung des Quotienten d_{33}/ϵ_{33} bestimmt werden. Im Folgenden werden die Werte bei Nullfeld mit $\epsilon_r^{+/-}$, $d_r^{+/-}$ und $P_r^{+/-}$ bezeichnet, wobei + und - angeben, ob es sich um den Remanenzwert von positiver oder negativer Feldseite kommend handelt.

$$\frac{d_r^+/\epsilon_r^+ + d_r^-/\epsilon_r^-}{d_r^+/\epsilon_r^+ - d_r^-/\epsilon_r^-} = \frac{2Q_{eff}\epsilon_0((P_r^+ + \pi) + (P_r^- + \pi))}{2Q_{eff}\epsilon_0((P_r^+ + \pi) - (P_r^- + \pi))} = \frac{2\pi + \overbrace{P_r^+ + P_r^-}^{=0}}{\underbrace{P_r^+ - P_r^-}_{=2P_r}} \quad (6.5)$$

$$\Rightarrow \pi = P_r * \frac{d_r^+/\epsilon_r^+ + d_r^-/\epsilon_r^-}{d_r^+/\epsilon_r^+ - d_r^-/\epsilon_r^-} \quad (6.6)$$

Hierbei sei erwähnt, dass sowohl die Annahme Q_{eff} sei eine Materialkonstante, als auch dass die Kleinsignalparameter durch einfache Ableitung aus den Großsignalparametern bestimmt werden können, starke Näherungen sind. Um die zeitliche Entwicklung des Offsetfeldes abzuschätzen, können sie dennoch, wenn auch mit Vorsicht, verwendet werden.

- **Asymmetrien der Dehnungs- und Permittivitätshysteresen**

Bei unipolar ermüdeten Proben sind die Maxima der Dehnungs- und Permittivitätshysteresen unterschiedlich stark ausgeprägt. Um die Entwicklung dieser Asymmetrien mit der Zyklenzahl beschreiben zu können, wurden folgende Asymmetriefaktoren berechnet.

$$\gamma_S = \frac{\Delta S^+ + \Delta S^-}{\Delta S^+ - \Delta S^-} \quad (6.7)$$

$$\gamma_\epsilon = \frac{\Delta \epsilon^+ + \Delta \epsilon^-}{\Delta \epsilon^+ - \Delta \epsilon^-} \quad (6.8)$$

Hier bei sind $\Delta S^{+/-}$ und $\Delta \epsilon^{+/-}$ die Differenzen zwischen Maximal- und Minimalwert auf der positiven bzw. auf der negativen Feldseite.

Eine weitere wichtige Größe in Bezug auf die Charakterisierung der Ermüdung ist das Depolarisationsfeld E_{dep} , das durch Änderung des Polarisationszustandes hervorgerufen wird. Es ist zum einen verknüpft mit der Polarisationsänderung ΔP , zum anderen mit der Permittivität des Materials. Hierbei ist zu beachten, dass die lokale Permittivität eines einkristallinen Korns nicht bekannt ist und daher die globale Permittivität ϵ_{33} als Näherungswert für die Berechnungen herangezogen wurde. Ebenso musste die Kompensation des Feldes durch die benachbarten Körner mit beachtet werden. Dies wird in Kapitel (8.2.1) näher erläutert. Der prinzipielle Zusammenhang zwischen Permittivität, Polarisation und depolarisierendem Feld ist gegeben durch:

$$E_{dep} \propto \frac{\Delta P}{\epsilon_0 \epsilon_{33}} \quad (6.9)$$

6.4.2 Alterung

Bei der Charakterisierung der Alterung müssen der Fall der gepolten Probe und der Fall der ungepolten Probe unterschieden werden. Im ungepolten Fall kommt es durch Alterung zur Einschnürung der Polarisationshysterese und damit zur Verringerung der Remanenzwerte. Der charakteristische Parameter für Alterung im ungepolten Fall ist somit die schaltbare Polarisation $2P_r = P_r^+ + |P_r^-|$. Liegt die Probe während der Alterung in gepoltem Zustand vor, so zeigt sich die Alterung in einer Verschiebung der Polarisationshysterese entlang der Feldachse und damit der Ausbildung eines Offset-Feldes E_{bias} . Diese Drift wird ebenso wie im Ermüdungsfall durch Gleichung (6.1) beschrieben.

6.4.3 Vergleich reversible und irreversible Domänenwandbewegung

Da zur Messung der Kleinsignalpermittivität ϵ_{33} die Amplitude des Anregungsfeldes so gering gewählt wurde, dass die Probenantwort unabhängig von der Feldamplitude war, spiegelt ϵ_{33} nur die reversiblen Anteile der Domänenwandbewegung und den Einfluss des intrinsischen Piezoeffekts wieder (siehe Kapitel 5).

Im Unterschied dazu beschreibt die Großsignalpermittivität ϵ_{gs} , die sich aus der Polarisationshysterese berechnet, alle Domänenwandprozesse während eines Messzyklus, also sowohl reversible wie irreversible:

$$\epsilon_{gs} = dP/dE \quad (6.10)$$

Bildet man den Quotienten ζ aus beiden Permittivitäten, beschreibt dieser Faktor den Anteil der reversiblen Domänenwandprozesse verglichen mit allen Prozessen die zur Ausprägung der Hysterese beitragen:

$$\zeta = \frac{\epsilon_{33}}{\epsilon_{gs}} \quad (6.11)$$

Die Gleichungen (6.10) und (6.11) werden zur näheren Untersuchung der reversiblen und irreversiblen Domänenwandbewegungen abhängig von Dotierung, Ermüdung oder Alterung verwendet. Im Folgenden wird in Anlehnung an die Nomenklatur von Bar-Chaim et al. die Großsignalpermittivität ϵ_{gs} als *differentielle Permittivität* und die Kleinsignalpermittivität ϵ_{33} als *inkrementelle Permittivität* bezeichnet [BC74].

7 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden alle Ergebnisse vorgestellt und beschrieben. Dies sind im Fall der Ermüdungsuntersuchungen die Resultate der temperatur- und feldabhängigen Zyklisierung von kommerziellen PIC151 Proben. Außerdem wird das Ermüdungsverhalten unterschiedlich codotierter Proben dargelegt. Die Ergebnisse der Alterungsuntersuchungen an mit Eisen dotierten PZT-Proben umfassen Experimente zur temperaturinduzierten Entalterung und der zeitlichen Dynamik des darauf folgenden Alterungsprozesses, sowie Resultate der feldinduzierten Entalterung. Zudem soll ein Ausblick auf das Ermüdungsverhalten von neuartigen, bleifreien Piezokeramiken unter unipolare elektrische Belastung gegeben werden.

Zur grundlegenden Charakterisierung der Keramiken wurde im unermüdeten Zustand die Leitfähigkeit σ abhängig von der Temperatur bestimmt (Abbildung (7.1)). Die Bestimmung der Leitfähigkeit ist nur für Temperaturen ab etwa 150 °C möglich, da für niedrigere Temperaturen σ so gering wird, dass die Messwerte nicht mehr verlässlich sind. Wurden in dieser Arbeit Leitfähigkeiten bei Temperaturen unter 150 °C benötigt, so wurden diese mit Hilfe der Arrhenius-Beziehung (Gleichung 7.1) aus den Leitfähigkeitsergebnissen in Abbildung (7.1) errechnet.

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (7.1)$$

σ_0 ist hierbei ein Vorfaktor, E_A die Aktivierungsenergie und k_B die Boltzmann-Konstante.

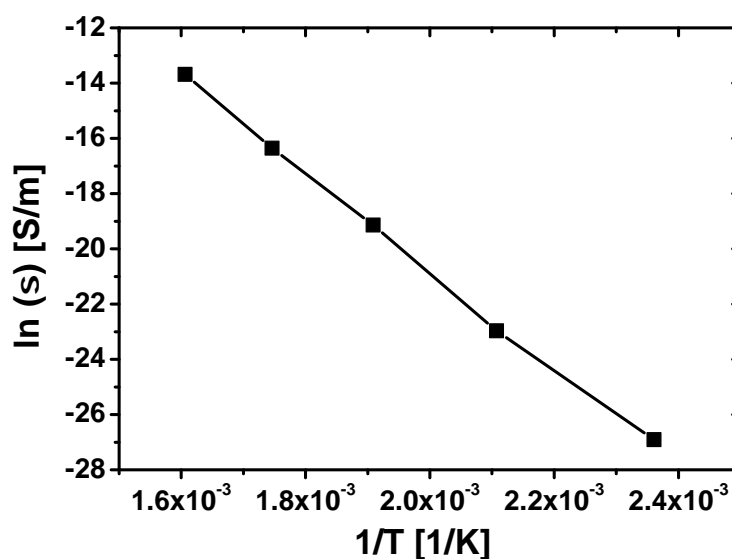


Abbildung 7.1: Arrheniusgraph der Leitfähigkeit von PIC151

7.1 Bipolare Ermüdung

Bipolare Zyklisierung mit einem elektrischen Feld, welches die Koerzitivfeldstärke der untersuchten Probe überschreitet, führt zu sehr ausgeprägter Degradation der dielektrischen Hysteresen. In Tabelle (7.1) sind die Parameter der bipolaren Zyklisierung für die hier gezeigten Ergebnisse zu sehen. In Abbildung (7.2) sind die Polarisations- und Permittivitätshysteresen

Proben	PIC151
Zyklierfrequenz	50 Hz
Zykliertemperatur	Raumtemperatur
maximale Zyklierfeldstärke	2 kV/mm
maximale Zyklenzahl	$1,3 \cdot 10^7$

Tabelle 7.1: Überblick der verwendeten Proben und Zyklierparameter im Kapitel „Bipolare Ermüdung“

vor und nach bipolarer elektrischer Belastung dargestellt. Für den Großsignalparameter Polarisation zeigt sich ein Rückgang der Maximalpolarisation und der schaltbaren Polarisation $2P_r$, wohingegen im Kleinsignalparameter Permittivität die Änderungen bei Maximalfeld gering ausfallen. Hier zeigt sich der Einfluss der bipolaren Zyklisierung in der Reduktion der Remanenzwerte und der Verkleinerung der Maxima, die sich im Bereich des Koerzitivfeldes befinden. Sowohl Groß- als auch Kleinsignalhysterese zeigen keine Entwicklung einer Asymmetrie durch die Ermüdung, sondern ausschließlich Degradation, die zu symmetrischen Änderungen der Hysteresen führt.

Um zu untersuchen, ob die bipolare Belastung unterschiedlich starken Einfluss auf die Groß-

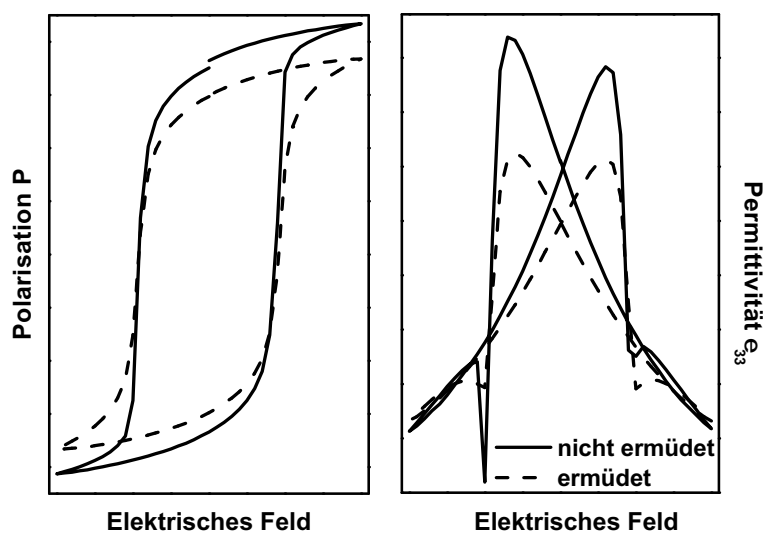


Abbildung 7.2: Hysteresen der Polarisation P und der Permittivität ϵ_{33} im unermüdeten Zustand und nach bipolarer elektrischer Zyklisierung

und Kleinsignalhysterese und damit auf die reversiblen und irreversiblen Anteile der Domänenwandbewegungen hat, wurden die Daten nach der in Abschnitt (6.4.3) beschriebenen Methode ausgewertet. Der direkte Vergleich zwischen inkrementeller Permittivität ϵ_{33} und differentieller Permittivität ϵ_{gs} ist in Abbildung (7.3) für den unermüdeten und den ermüdeten Fall gezeigt. Für sehr geringe Feldstärken (Region 1), sowie für elektrische Felder weit

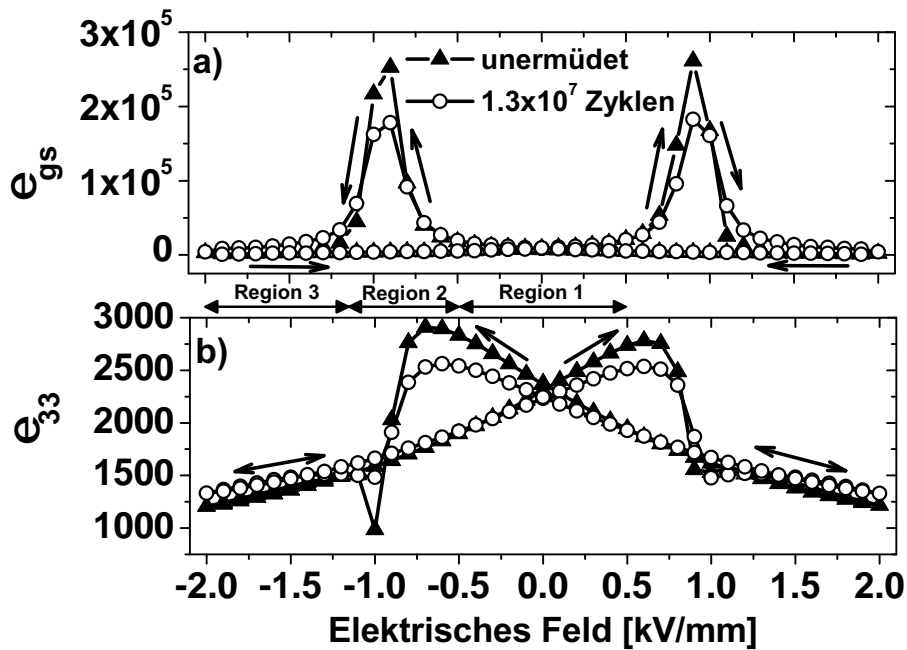


Abbildung 7.3: Differentielle und inkrementelle Permittivität (ϵ_{gs} bzw. ϵ_{33}) nach 1000 bzw. $1,3 \cdot 10^7$ bipolaren Zyklen

oberhalb des Koerzitivfeldes (Region 3) bewegen sich beide Parameter in derselben Größenordnung. Im Bereich des Koerzitivfeldes jedoch übertrifft ϵ_{gs} die inkrementelle Permittivität um etwa zwei Größenordnungen (Region 2). Durch die bipolare Belastung kommt es in beiden Parametern zu einer deutlichen Reduktion der Maxima. Einen besseren Einblick in die Degradationsvorgänge erhält man, wenn man sich die Hysterese abschnittsweise betrachtet. Diese Auftragung ist in Abbildung (7.4) zu sehen. Ganz links ist der Bereich von $-1,3$ kV/mm bis zum Maximalfeld -2 kV/mm dargestellt (Region 3 in Abbildung (7.3)), in der Mitte der Ausschnitt um das Koerzitivfeld von $-0,5$ kV/mm bis $-1,3$ kV/mm (Region 2) und ganz rechts der Bereich um Null-Feld von $0,5$ kV/mm bis $-0,5$ kV/mm (Region 1).

Region 1: 0,5 kV/mm bis $-0,5$ kV/mm

In diesem Bereich ist die differentielle Permittivität ϵ_{gs} nicht signifikant durch die bipolare Ermüdung beeinflusst und auch ϵ_{33} sinkt bei $E = 0$ kV/mm nur um 6 %. Diese Differenz zwischen ermüdeter und unermüdeter Hysterese nimmt jedoch mit steigendem externem Offset-Feld weiter zu.

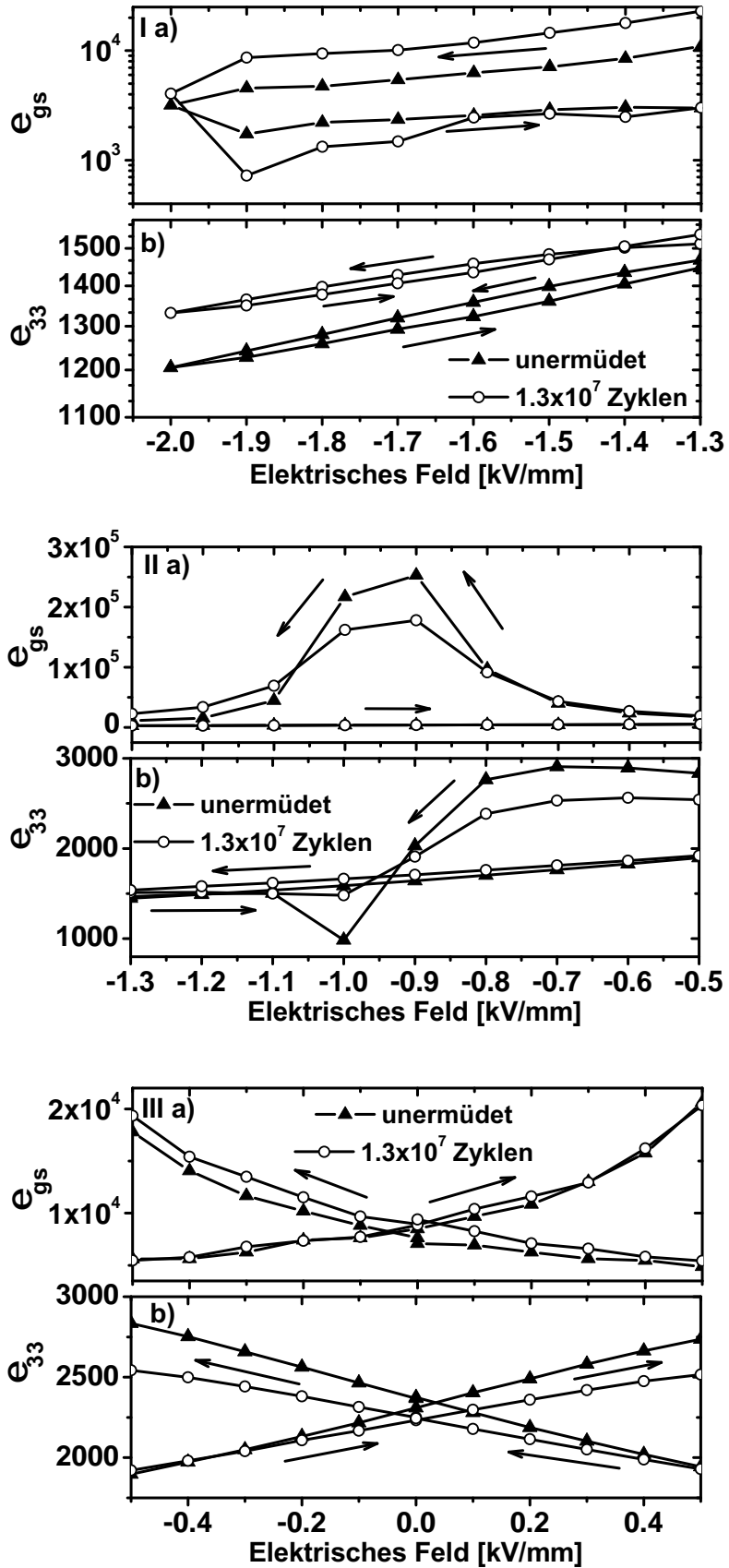


Abbildung 7.4: Vergrößerte Ausschnitte von Abbildung (7.3): I $|E| > 1,3 \text{ kV/mm}$, II $1,3 \text{ kV/mm} > |E| > 0,5 \text{ kV/mm}$, III $-0,5 \text{ kV/mm} < E < 0,5 \text{ kV/mm}$

Region 2: –0,5 kV/mm bis –1,3 kV/mm

In diesem Offsetfeld-Bereich führt die elektrische Zyklierung für beide Permittivitäten zur Reduktion der Maxima. Hierbei kommt es in der differentiellen Permittivität ϵ_{gs} zur Verbreiterung des Maximums. Das Maximum der ϵ_{33} -Hysterese hingegen zeigt diesen Effekt nicht. Ein weiterer Unterschied beider Parameter ist, dass ϵ_{33} nach Überschreiten des Maximums einen scharfen Abfall und direkt folgend einen Anstieg der Kurve zeigt. Dies führt zur Ausbildung eines Minimums und eines zweiten Maximums in ϵ_{33} , welche in ϵ_{gs} nicht zu beobachten sind. Da die Messung der inkrementellen e mit vergleichsweise großen Schrittweiten des Offset-Feldes erfolgt ($\sim 100 \text{ V/mm}$), kann es sein, dass die Minima in mehreren Messungen unterschiedlich stark ausgeprägt erscheinen. Testmessungen mit verschiedenen Schrittweiten haben jedoch gezeigt, dass sie immer vorhanden sind.

Region 3: –1,3 kV/mm bis –2 kV/mm

Für hohe elektrische Messfelder zeigt sich in ϵ_{33} nur eine generelle Zunahme der Messwerte induziert durch die Zyklierung. Die Auswirkungen auf die differentielle Permittivität sind jedoch andere: hier kommt es durch die Ermüdung zu einer Aufweitung der Hysterese, die auch schon im vorherigen Graphen (Region 2) zu erkennen war. Hat das externe Feld seinen Maximalwert erreicht und wird schrittweise wieder reduziert, nehmen die Werte der ermüdeten ϵ_{gs} -Hysterese verglichen mit dem unermüdeten Verlauf zunächst deutlich ab. Wird das Feld weiter reduziert, verschwindet dieser Effekt bei etwa $E_{\text{ext}} = 1,6 \text{ kV/mm}$ und die Hysteresen vor und nach der Ermüdung verlaufen vergleichbar.

7.2 Unipolare Ermüdung

Um die Dynamik der unipolaren Ermüdung besser beschreiben und dadurch die Ermüdungsmechanismen genauer eingrenzen zu können, wurden Zyklierungen unter verschiedenen äußeren Bedingungen vorgenommen (siehe Tabelle (7.2)). Alle Experimente wurden bis zu einer Zyklenzahl von etwa $5 \cdot 10^7$ – $1 \cdot 10^8$ durchgeführt, abgesehen von der Zyklierung bei 175 °C und 3,5 kV/mm. Diese wurde nur bis $6,9 \cdot 10^5$ geführt, da die längeren Zyklierungen nicht mehr in den experimentellen Zeitrahmen gepasst hätten. Als erster Datenpunkt der Zyklierung wurde jeweils die Messung nach 1000 Zyklen verwendet. Dies hat den Hintergrund, dass die Proben während den ersten Zyklen zum Teil noch Aufpolungseffekte zeigten, so dass diese Hysteresen nicht als Referenz verwendet werden konnten. Nach etwa 1000 Zyklen hatte sich ein stabiler Polarisationszustand eingestellt, der als Vergleichszustand für die nachfolgende Ermüdung verwendet werden kann. Der Vergleichbarkeit halber wurde diese Methodik in allen Zyklierexperimenten beibehalten.

Proben	PIC151					
Zyklierfrequenz	50Hz					
Temperatur [°C]	25	50	100	175		
maximale Zyklierfeldstärke [kV/mm]	2	2	2	2	3	3,5
maximale Zyklenzahl	$7,6 \cdot 10^7$	$4,4 \cdot 10^7$	$5,6 \cdot 10^7$	$9,2 \cdot 10^7$	$6 \cdot 10^7$	$6,9 \cdot 10^5$

Tabelle 7.2: Überblick der verwendeten Proben und Zyklierparameter im Kapitel „Unipolare Ermüdung“

Beispielhaft für den Einfluss der unipolaren Zyklierung sind in Abbildung (7.5) die Groß- und Kleinsignalhysteresen vor und nach der Ermüdung bei $T=175$ °C und $E_{\text{zyk}}=2$ kV/mm gezeigt. Die Degradationserscheinungen sind vergleichbar mit den in der Literatur beschriebenen Effekten (siehe Abschnitt (3.2.2)). Die schaltbare Polarisation $2P_r$ wird kaum beeinflusst, wohingegen es in der Dehnungshysterese zur Ausbildung einer starken Asymmetrie der beiden Flügel kommt. Hierbei degradiert der Flügel auf der negativen Feldseite sehr stark, während der Flügel auf der positiven Feldseite nur geringen Rückgang des Maximalwertes zu verzeichnen hat. In der Permittivitätshysterese kommt es ebenso zur Entwicklung einer Asymmetrie, allerdings degradiert hier der Flügel auf der positiven Feldseite. Die Hysterese des piezoelektrischen Koeffizienten weist eine Abnahme der Maximal- und Remanenzwerte auf, allerdings degradieren negative d_{33} -Werte stärker als positive, die Ermüdung führt also auch hier zu einer Asymmetrie der Hysterese. Ein Effekt, der in allen Hysteresen zu beobachten ist, ist die Verschiebung der Hysteresen entlang der Feldachse zu negativeren Feldern hin. Dies ist insbesondere in der Verschiebung der Koerzitivfeldstärke der Polarisations- und d_{33} -Hysterese zu sehen, aber auch in der Positionsverlagerung der Maxima bzw. Minima von Permittivitäts- und Dehnungshysterese. Die Verschiebung erscheint für alle Hysteresen auf der negativen

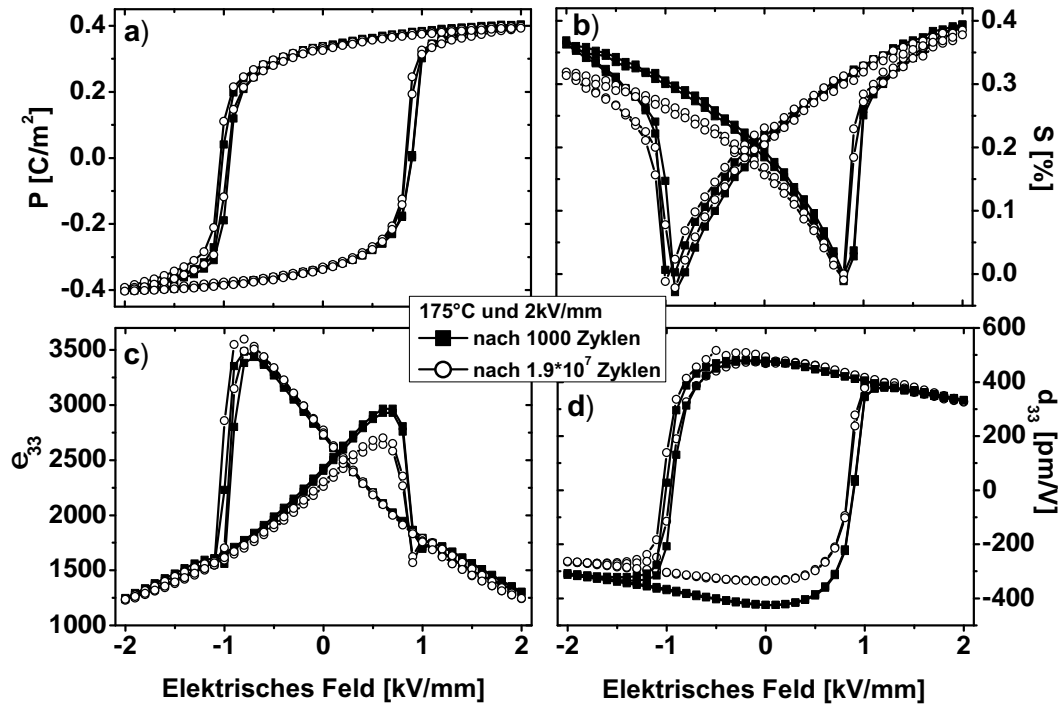


Abbildung 7.5: a) Polarisation P , b) Dehnung S , c) inkrementelle Permittivität ϵ_{33} und d) piezoelektrischer Koeffizient d_{33} nach 1000 bzw. $1,9 \cdot 10^7$ unipolaren Zyklen

Feldseite stärker ausgeprägt als auf der positiven Feldseite.

Die Charakterisierung der unipolaren Ermüdung erfolgt durch zwei bipolare Messzyklen. Daher ist anzunehmen, dass die Charakterisierung des Ermüdungsgrades selbst Einfluss auf diesen nimmt. Das wird insbesondere deutlich, wenn man das gemessene Offset-Feld des ersten bipolaren Messzyklus mit dem des zweiten vergleicht. Hier kann es wie bei Balke et al. gezeigt zu einem Rückgang von E_{bias} von bis zu 70 % kommen [Bal07b]. Die bipolare Messung „entmüdet“ demnach die Probe und verändert den Ermüdungsgrad vor und nach der Charakterisierung. Dieser Effekt ist bei den verwendeten PZT-Proben vor allem für niedrige Zyklenzahlen zu beachten. Für eine höhere Anzahl von Zyklen spielt er keine signifikante Rolle, da die Zyklenzahl zwischen den Messpunkten logarithmisch zunimmt. Unabhängig davon ob nach jeder Dekade Zyklen eine Messung durchgeführt wurde oder nicht, ermüden die Proben in gleichem Maße [Bal06a].

Die beschriebenen Effekte der unipolaren Ermüdung zeigen sich in allen Messungen, die in diesem Kapitel diskutiert sind und unterscheiden sich nur in der Stärke der Ausprägung. Um dies zu verdeutlichen ist in den Abbildungen (7.6) bis (7.9), (7.12) bis (7.15) und (7.18) die Entwicklung der charakteristischen Größen abhängig vom jeweiligen Umgebungsparameter über der Zyklenzahl dargestellt.

7.2.1 Temperaturabhängigkeit

Um einen tieferen Einblick in die Dynamik der unipolaren Ermüdungsprozesse zu bekommen, wurden Zyklierungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Es wurden Zyklertemperaturen bis 175 °C gewählt, da die Curie-Temperatur von PIC151 bei etwa 250 °C liegt. Alle Proben wurden in einem temperaturstabilisierten Ölbad zyklert mit Ausnahme der Proben, die bei Raumtemperatur untersucht wurden. Da unipolare elektrische Belastung jedoch nicht zu einer signifikanten Selbsterwärmung führt, wie dies bei bipolarer Zyklierung der Fall ist, kann auch dieser Temperaturzustand als stabil betrachtet werden.

In Abbildung (7.6) sind das positive Koerzitivfeld und der Betrag des negativen Koerzitivfeldes E_c , wie sie aus der Polarisationshysterese bestimmt werden können, sowie das daraus berechnete Offset-Feld E_{bias} und die schaltbare Polarisation $2P_r$ über der Zyklenzahl aufgetragen. Gezeigt sind die Ergebnisse für die elektrische Ermüdung bei vier verschiedenen Temperaturen. Das Offset-Feld E_{bias} zeigt eine starke Zunahme mit ansteigender Zyklenzahl.

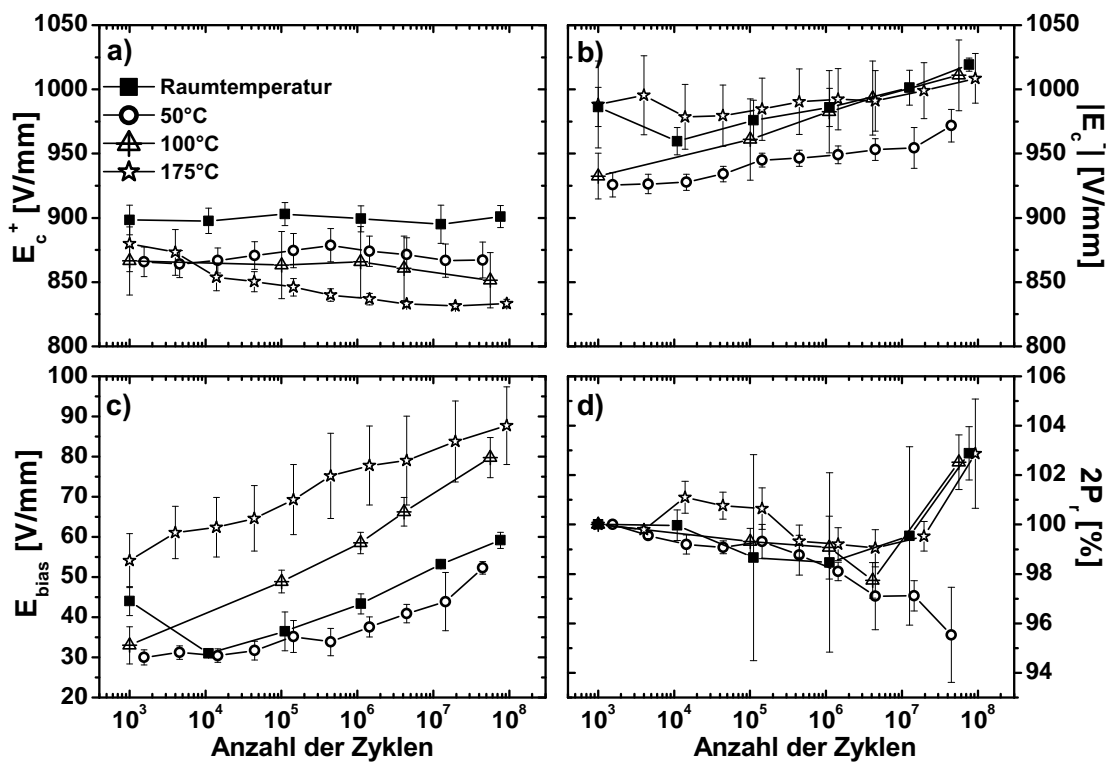


Abbildung 7.6: a) und b) Die Koerzitivfelder $E_c^{+/-}$, c) das Offset-Feld E_{bias} und d) die schaltbare Polarisation $2P_r$ über der Anzahl unipolarer Zyklen

zahl. Je höher die Zyklertemperatur gewählt wird, umso stärker steigt E_{bias} innerhalb der ersten 10^5 Zyklen an. Die Zyklierungen bei Raumtemperatur und bei 50 °C zeigen annähernd den gleichen Verlauf, wohingegen der Graph der 100 °C-Zyklierung deutlich steiler ansteigt.

Wird die Zyklisierung bei 175 °C durchgeführt, so ist nach 1000 Zyklen schon ein E_{bias} von etwa 55 V/mm zu erkennen, der weitere Anstieg des Graphen verläuft allerdings flacher als der Graph der Zyklisierung bei 100 °C. Anhand der beiden Graphen, welche die Koerzitivfelder abbilden, erkennt man, dass diese Entwicklung von E_{bias} in einer Zunahme des negativen Koerzitivfeldes bei etwa gleich bleibendem positivem E_c begründet liegt. Lediglich die Messungen der 175 °C-Zyklisierung zeigen zusätzlich eine signifikante Abnahme des positiven E_c . Die schaltbare Polarisierung bleibt für alle Temperaturen weitgehend unverändert.

In Abbildung (7.7) ist die Entwicklung der Flügel der Dehnungshysterese auf positiver und negativer Feldseite sowie der daraus berechnete Asymmetriefaktor γ_s über der Zyklenzahl dargestellt. Man erkennt, dass ausschließlich der Flügel auf der negativen Feldseite ΔS^-

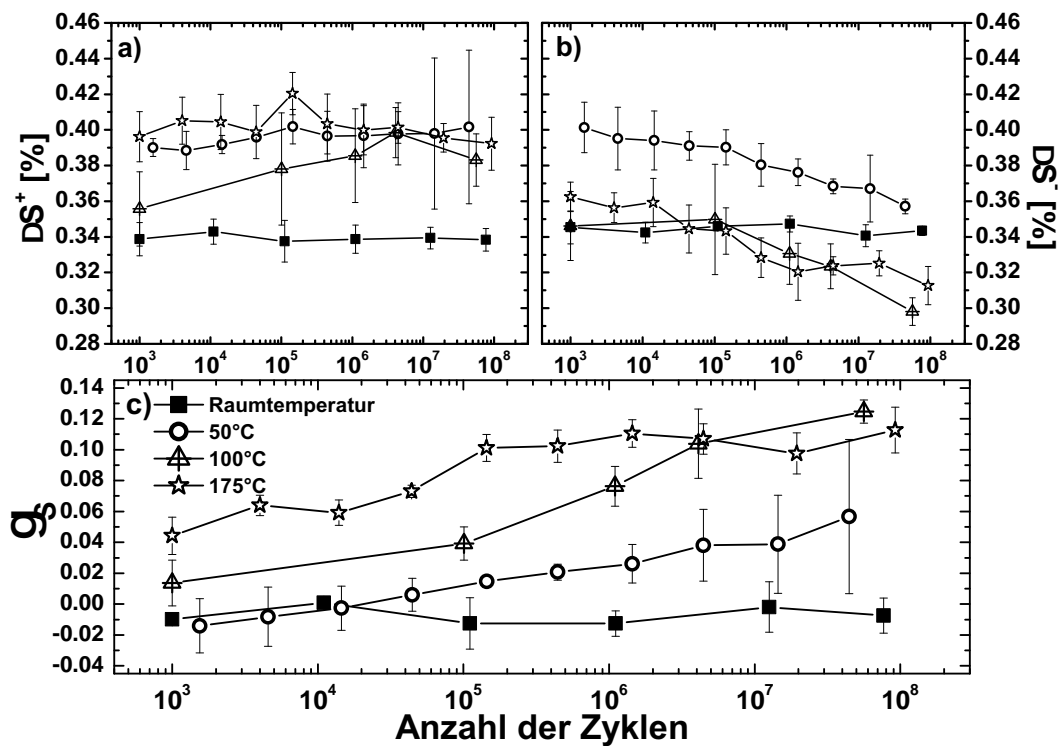


Abbildung 7.7: a) und b) $\Delta S^{+/-}$ und c) der Asymmetriefaktor γ_s über der Anzahl unipolarer Zyklen

schrumpft, während die Werte für die positive Feldseite stabil sind. Im Asymmetriefaktor zeigt sich dies als Zunahme mit der Zyklenzahl. Während sich bei Raumtemperatur noch keine Asymmetrie ausbildet, ist die Zunahme von γ_s mit der Zyklenzahl für erhöhte Temperaturen deutlich zu erkennen. Bei 175 °C hat die Asymmetrie ihren größten Zuwachs innerhalb der ersten 10^5 Zyklen und stellt sich danach auf einen Wert von $\gamma_s \cong 0,11$ ein.

Der Einfluss der unipolaren Zyklisierung auf die Permittivität ist in Abbildung (7.8) dargestellt. Gezeigt sind die Werte $\Delta \epsilon^{+/-}$ der Flügel der Permittivität auf positiver und negativer Feldseite, sowie der zugehörige Asymmetriefaktor γ_ϵ . Im Gegensatz zur Dehnungshysterese schrumpft der Flügel auf der positiven Feldseite, während der Flügel der negativen Feldseite unbeein-

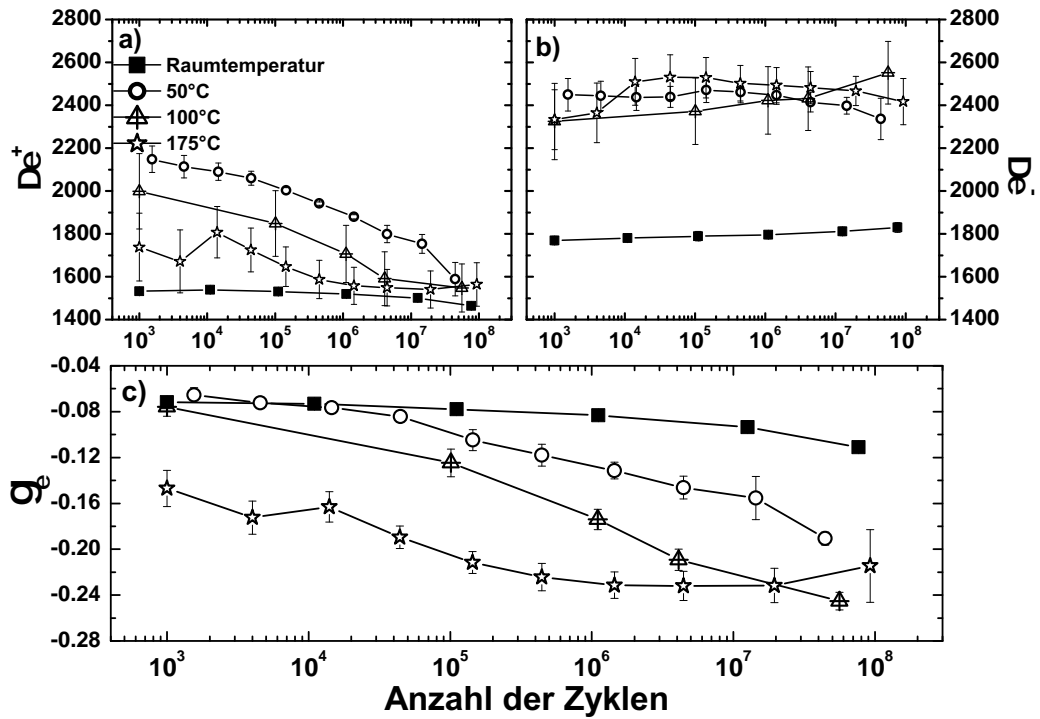


Abbildung 7.8: a) und b) $\Delta\epsilon^{+/-}$ und c) γ_e über der Anzahl unipolarer Zyklen

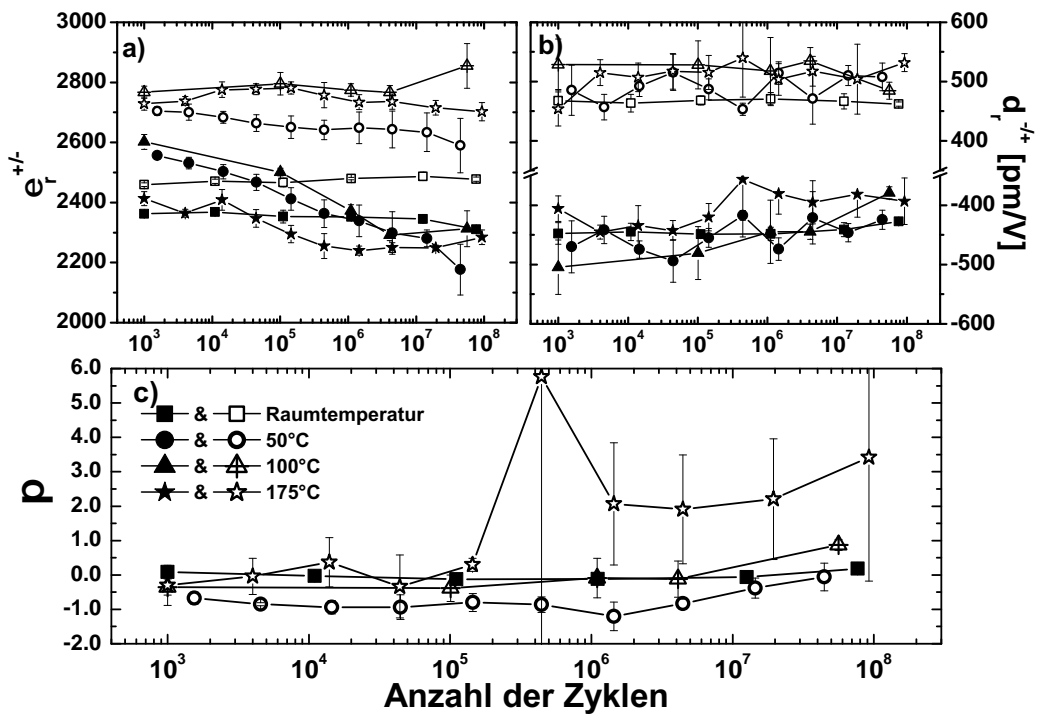


Abbildung 7.9: a) $\epsilon_r^{+/-}$, b) $d_r^{+/-}$ und c) π über der Anzahl unipolarer Zyklen

trächtig bleibt. Dies führt zur Ausbildung eines negativen Asymmetriefaktors, der mit der Zyklertemperatur ansteigt. Für Zyklenzahlen $>10^6$ scheint der Asymmetriefaktor der 175 °C-Zyklierung zu sättigen, während $\gamma\epsilon$ für alle anderen Temperaturen noch abnimmt. Man erkennt, dass die Werte von $\Delta\epsilon^-$ bei Raumtemperatur deutlich geringer ausfallen, als für die Hochtemperaturzyklierung. Alle Proben, die für die temperaturabhängigen Messungen verwendet wurden, waren vom Hersteller vorgepolt. Da die Permittivität stark vom Polungsgrad der Probe abhängig ist, kann es sein, dass die Unterschiede in den Permittivitäten der Probensätze in voneinander abweichenden Polungsprozeduren des Herstellers begründet liegen.

Die Messung der Polarisierung erfolgt immer relativ zum Ausgangszustand. Dies bedeutet, dass man eine Verschiebung der Polarisationshysterese entlang der Polarisationsachse nicht direkt nachweisen kann. In Kapitel (6.4) wurde erläutert, wie man aus den absolut gemessenen Hysterese der Permittivität ϵ_{33} und des Piezokoeffizienten d_{33} eine Abschätzung der Offsetpolarisation π erhalten kann. In Abbildung (7.9) sind daher die Remanenzwerte beider Hysterese jeweils von positiver Feldseite (d_r^+ und ϵ_r^+) bzw. negativer Feldseite (d_r^- und ϵ_r^-) kommend, gezeigt, und die daraus nach Gleichung (6.6) berechnete Offset-Polarisation π .

Zwar zeigt sich sowohl für d_r^- als auch für ϵ_r^- eine Abnahme der Werte mit der Zyklenzahl, wohingegen die entsprechenden Werte von positiver Feldseite kommend keine Änderung aufweisen. Dies führt aber nicht zur Ausbildung einer signifikanten Offset-Polarisation π . Lediglich für die Zyklierung bei 175 °C steigt die Offset-Polarisation auf Werte über 1 %.

Um den Einfluss der Temperatur auf das Verhältnis von reversiblen zu irreversiblen Domänenwandbewegungen zu untersuchen, wurde, wie in Abschnitt (6.4.3) beschrieben, die Ableitung der Polarisationshysterese berechnet, um die differentielle Permittivität ϵ_{gs} zu erhalten. Die Permittivitäten ϵ_{gs} und ϵ_{33} für vier verschiedene Temperaturen sind in Abbildung (7.10) aufgetragen. Man erkennt, dass die Zyklierung bei Raumtemperatur die Permittivitäten nur unwesentlich beeinflusst. Mit zunehmender Temperatur wird die induzierte Asymmetrie in beiden Permittivitäten größer. In den Graphen II a) und III a) kommt es in der differentiellen Permittivität ϵ_{gs} insbesondere zu einer Verschiebung des Maximums auf der negativen Feldseite von unter 1 kV/mm zu höheren Feldstärken, wohingegen das Maximum auf der positiven Feldseite unberührt bleibt. In Abbildung IV a) liegt das Maximum auf der negativen Feldseite bereits nach 1000 Zyklen bei 1 kV/mm und verschiebt sich durch die weitere Zyklierung nur noch geringfügig. Stattdessen kommt es durch die Zyklierung bei 175 °C zu einer Verschiebung des Maximums auf positiver Feldseite. Die inkrementellen Permittivitäten in den Abbildungen II b)-IV b) zeigen alle eine stärkere Degradation des positiven als des negativen Flügels. Dies spiegelt die Verschiebung der ϵ_{gs} -Hysterese zu höheren Feldstärken wider.

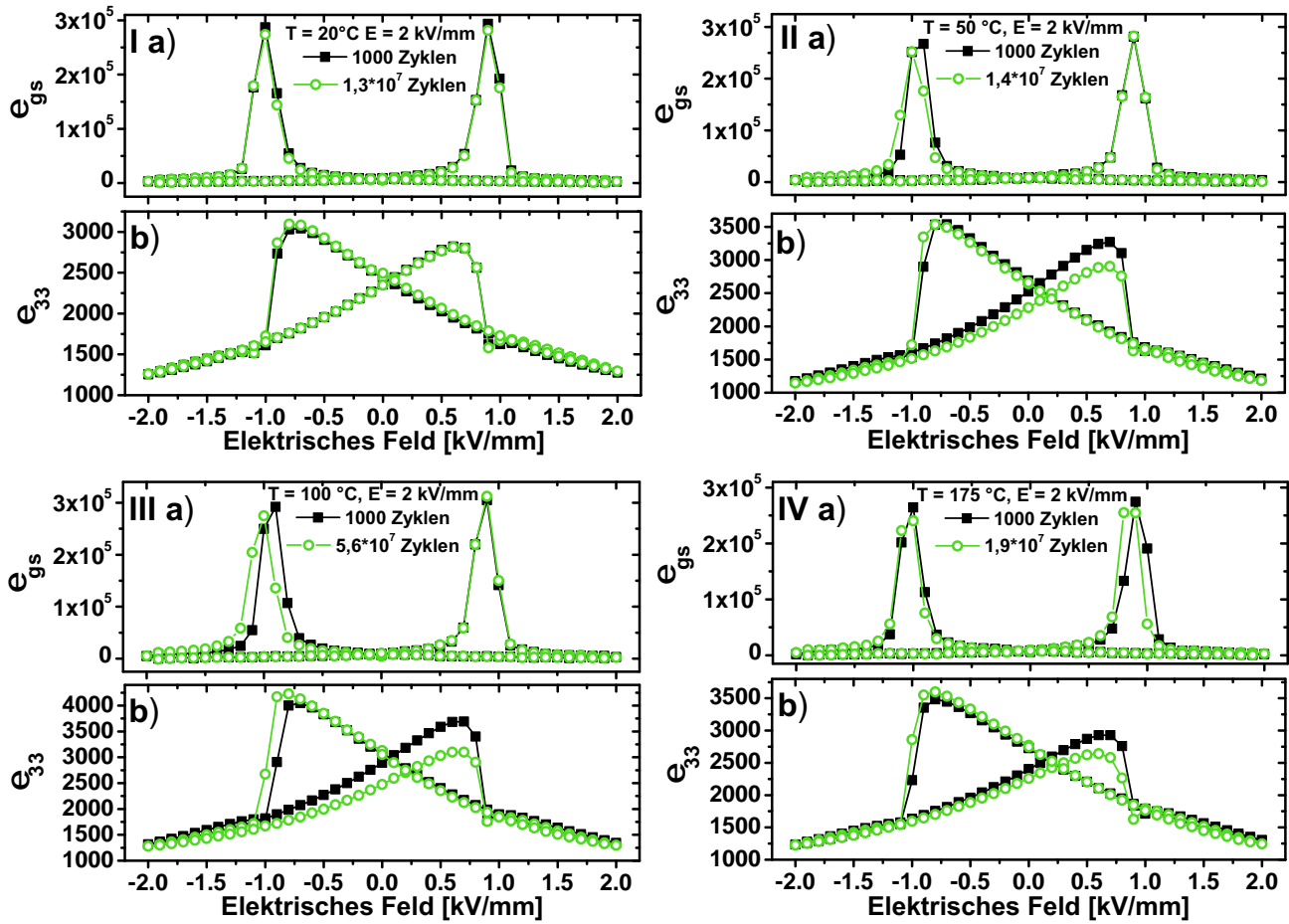


Abbildung 7.10: ϵ_{gs} und ϵ_{33} nach 1000 und nach etwa 10^7 unipolare Zyklen bei I Raumtemperatur, II 50°C , III 100°C und IV 175°C

7.2.2 Feldabhängigkeit

Das elektrische Feld bestimmt die maximale Polarisation, die während der Zyklisierung erreicht wird. Abbildung (7.11) zeigt die unipolaren Polarisationshysteresen von PIC151 bei einer Frequenz von 50 Hz. Die Polarisation steigt linear mit der angelegten Feldstärke bis etwa $E_{\text{zyk}} = 2,6 \text{ kV/mm}$ erreicht sind. Wird die Feldstärke weiter erhöht, so beginnt die Polarisation zu sättigen und der Anstieg verringert sich dementsprechend. Um Rückschlüsse

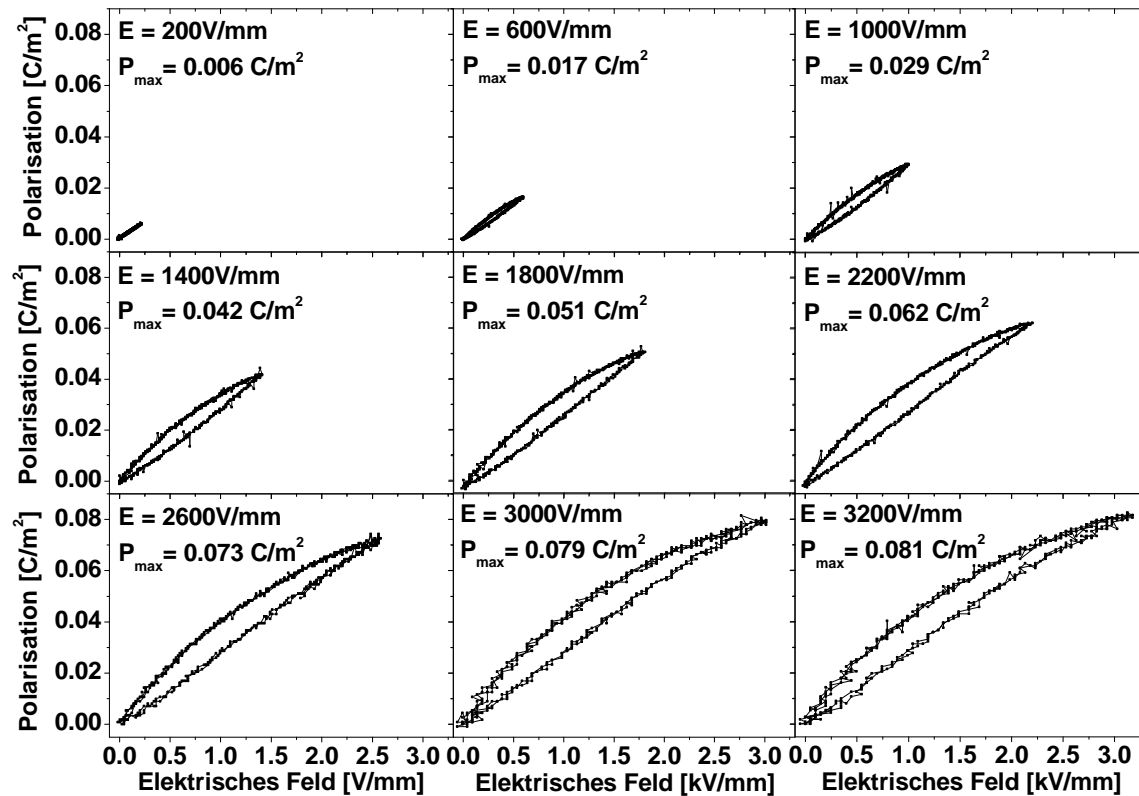


Abbildung 7.11: Unipolare Polarisationshysteresen gemessen an PIC151 bei 50 Hz und verschiedenen Maximalfeldstärken

auf die relevanten Mechanismen der Ermüdung zu ziehen, wurde untersucht, welchen Einfluss das angelegte elektrische Feld auf die Dynamik und die Stärke der Ermüdung hat. Hierzu wurden Zyklisierungen bei 175°C und Feldstärken im Bereich der linearen Abhängigkeit ($E_{\text{zyk}} = 2 \text{ kV/mm}$), sowie im Bereich beginnender Sättigung der Polarisation ($E_{\text{zyk}} = 3 \text{ kV/mm}$ sowie $3,5 \text{ kV/mm}$) durchgeführt. Für die anschließende Messung wurde weiterhin eine Maximalfeldstärke von 2 kV/mm angelegt. Das depolarisierende Feld E_d , ist proportional zur lokalen Polarisationsänderung während eines Zyklus. Somit ändert sich für hohe Zyklisfeldstärken das Verhältnis von externem Feld zum Depolarisationsfeld. Der Einfluss der Zyklisfeldstärke auf die Ermüdung gibt somit Einblick in die Abhängigkeit der zugrundeliegenden Mechanismen vom lokal wirkenden elektrischen Feld. Abbildung (7.12) zeigt die aus der Polarisati-

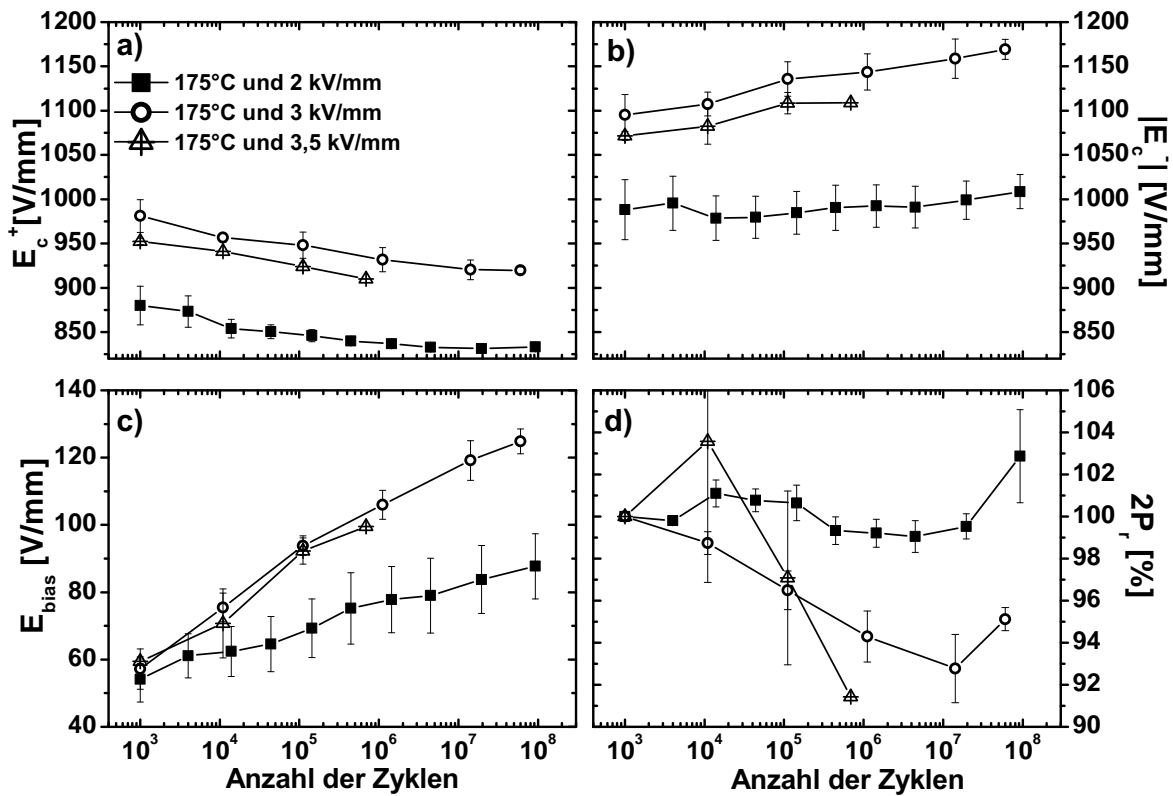


Abbildung 7.12: a) und b) Die Koerzitivfelder $E_c^{+/-}$, c) das Offset-Feld E_{bias} und d) die schaltbare Polarisation $2P_r$ über der Anzahl unipolarer Zyklen

onshysterese extrahierten Parameter E_c^+ , $|E_c^-|$, E_{bias} und $2P_r$ für Zyklierungen bei 175 °C und 2 kV/mm, 3 kV/mm bzw. 3,5 kV/mm. Es ist zu erkennen, dass schon nach 1000 Zyklen für alle drei Feldstärken eine deutliche Differenz zwischen positivem und negativem Koerzitivfeld vorherrscht. E_c^+ nimmt kontinuierlich mit der Zyklenzahl ab - dieser Effekt war für Temperaturen bis 100 °C nicht zu beobachten. $|E_c^-|$ ändert sich bei 2 kV/mm Zyklierfeldstärke kaum, während für 3 kV/mm und 3,5 kV/mm ein deutlicher Anstieg sichtbar ist. Im Offset-Feld E_{bias} spiegelt sich dies als schnellerer und stärkerer Anstieg für Zyklierung bei erhöhter Feldstärke wider. Für Zyklierungen bei verschiedenen Temperaturen und $E_{zyk} = 2$ kV/mm bleibt die schaltbare Polarisation auch bei hohen Zyklenzahlen unverändert (siehe Abbildung (7.6)). Wird die Feldstärke erhöht, kommt es zu einer deutlichen Abnahme von $2P_r$ von bis zu 9 %. Auf die Entwicklung der Dehnungshysterese hat die Zyklierfeldstärke keinen signifikanten Einfluss, wie man in Abbildung (7.13) erkennt. Beide Flügel der Hysterese (ΔS^+ und ΔS^-) erscheinen weniger stark ausgeprägt für höhere Zyklierfeldstärke. Dies ändert aber den Verlauf des Asymmetriefaktors γ_s nur geringfügig. Die Erhöhung des Zyklierfeldes führt in ϵ_{33} zu einer deutlichen Stauchung des Flügels auf positiver Feldseite (siehe Abbildung (7.14)). Die Entwicklung des Asymmetriefaktors γ_e verläuft für alle Feldstärken vergleichbar, wobei γ_e für die höheren Feldstärken leicht größer ist. Für Zyklenzahlen oberhalb 10^6 nimmt γ_e bei 3 kV/mm

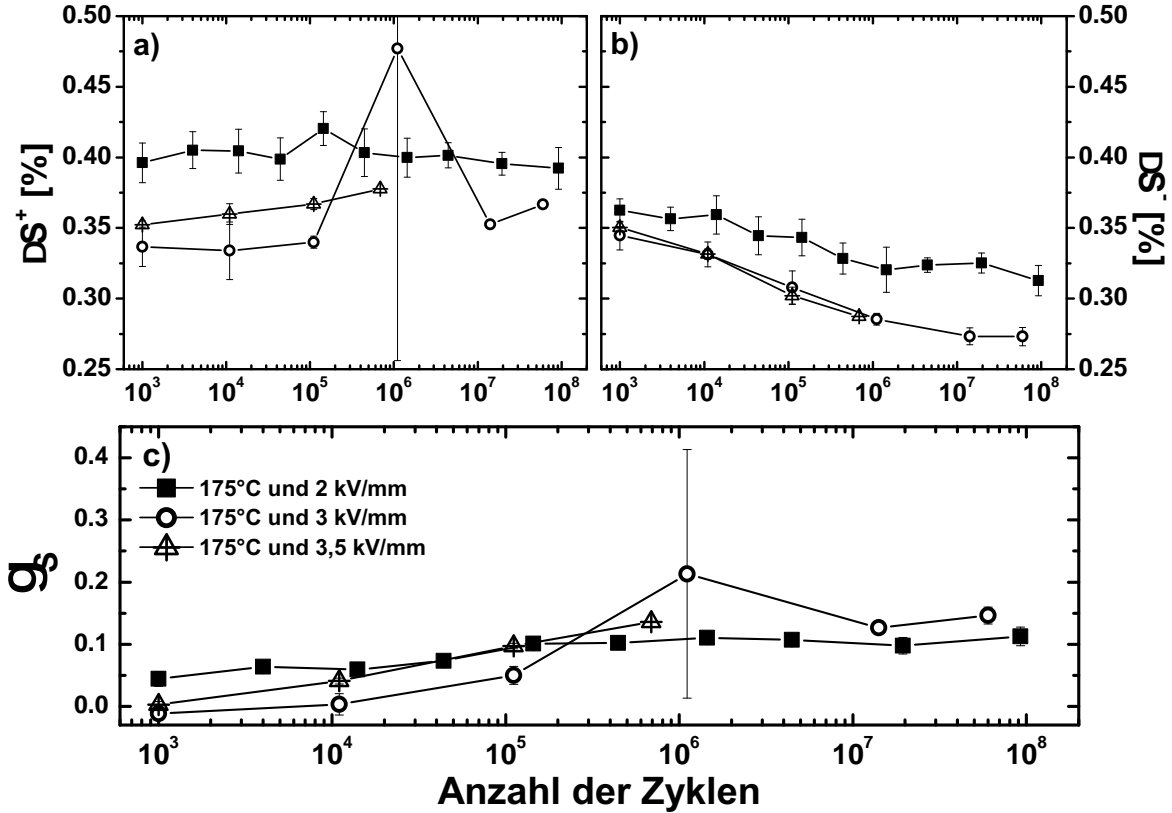


Abbildung 7.13: a) und b) $\Delta S^{+/-}$ und c) der Asymmetriefaktors γ_S über der Anzahl unipolarer Zyklen

Feldstärke stärker zu und zeigt keine Anzeichen von Sättigung, wie sie für die Zyklisierung mit $E_{zyk} = 2 \text{ kV/mm}$ zu sehen sind.

In Abbildung (7.15) sind die Remanenzwerte von Permittivität und Piezokoeffizient, sowie die daraus berechnete Offset-Polarisation π aufgetragen. Man erkennt, dass ϵ_r^- durch Zyklisierung bei hohen Feldern stärker abfällt als der piezoelektrische Anteil d_r^- . Dies führt nach Gleichung (6.6) zu einem Anstieg der Offset-Polarisation. Da die hier aufgetragene Offset-Polarisation um die Änderungen in $2P_r$ bereinigt ist, ist der Anstieg von π auf die Degradation der Kleinsignalremanenzwerte – insbesondere der Permittivität – zurückzuführen. Die Abbildungen (7.16) I-III zeigen die differentielle und inkrementelle Permittivität vor und nach der Ermüdung mit drei verschiedenen Feldstärken (a) 2 kV/mm, b) 3 kV/mm, c) 3,5 kV/mm). In Graph I a) sieht man, dass ϵ_{gs} vor allem eine Verschiebung des Maximums auf positiver Feldseite zeigt und sich auch in ϵ_{33} (Graph I b)) die Degradation besonders auf den positiven Feldflügel auswirkt. Wird mit höheren Feldstärken zyklisiert (Abbildungen 7.16 II und III), so finden sich auch hier die Degradationseffekte insbesondere auf der positiven Feldseite. Es kommt zur Verschiebung des Maximums in ϵ_{gs} zu niedrigeren Feldstärken und zur Verringerung des Maximums in ϵ_{33} . Zwischen dem Grad der Ermüdung nach Zyklisierung mit $E = 3 \text{ kV/mm}$ und $3,5 \text{ kV/mm}$ sind keine signifikanten Unterschiede zu erkennen.

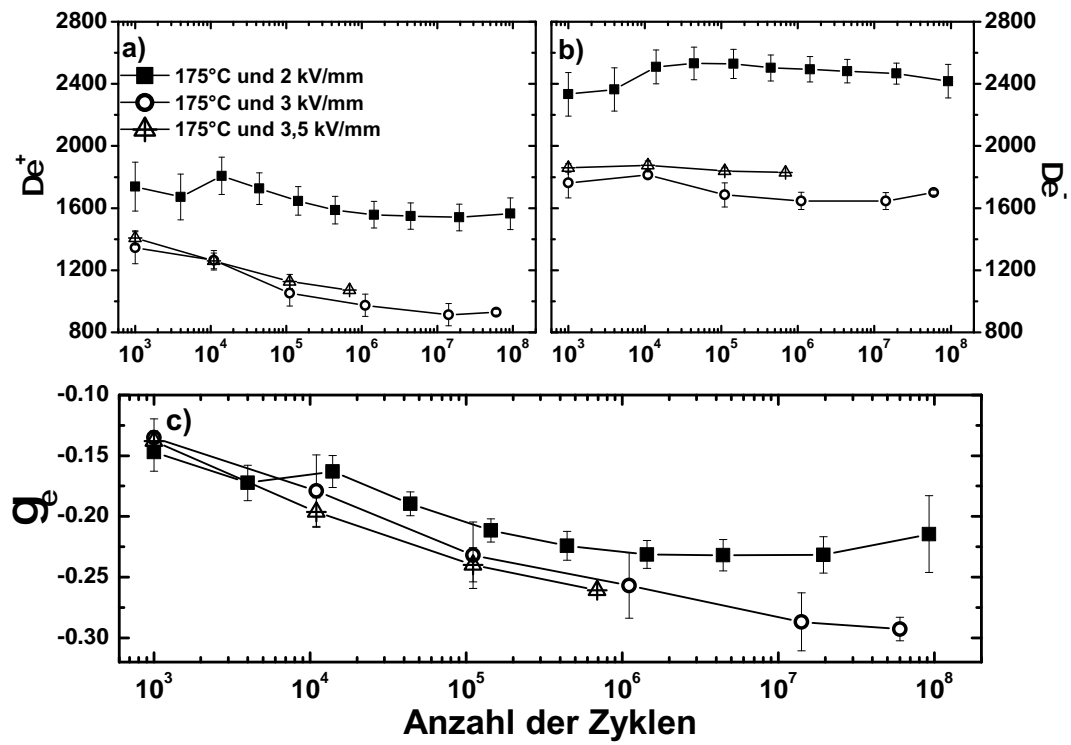


Abbildung 7.14: a) und b) $\Delta\epsilon^{+/-}$ und c) der Asymmetriefaktor γ_ϵ über der Anzahl unipolarer Zyklen

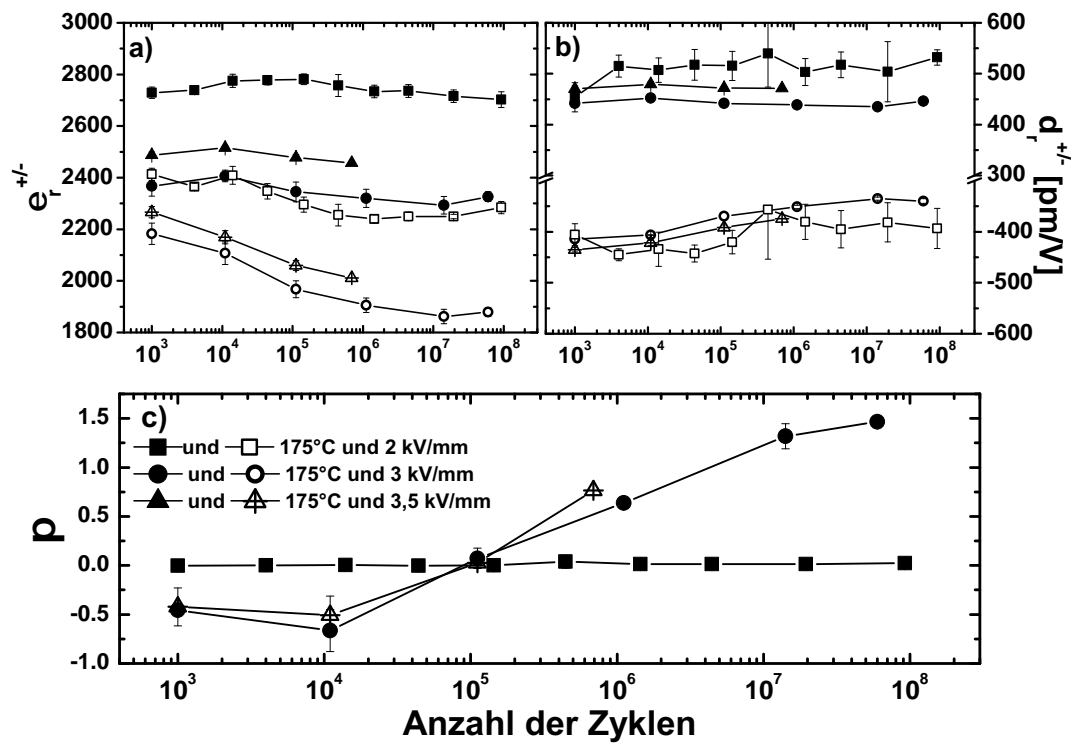


Abbildung 7.15: a) $\epsilon_r^{+/-}$, b) $d_r^{+/-}$ und c) die Offset-Polarisation π über der Anzahl unipolarer Zyklen

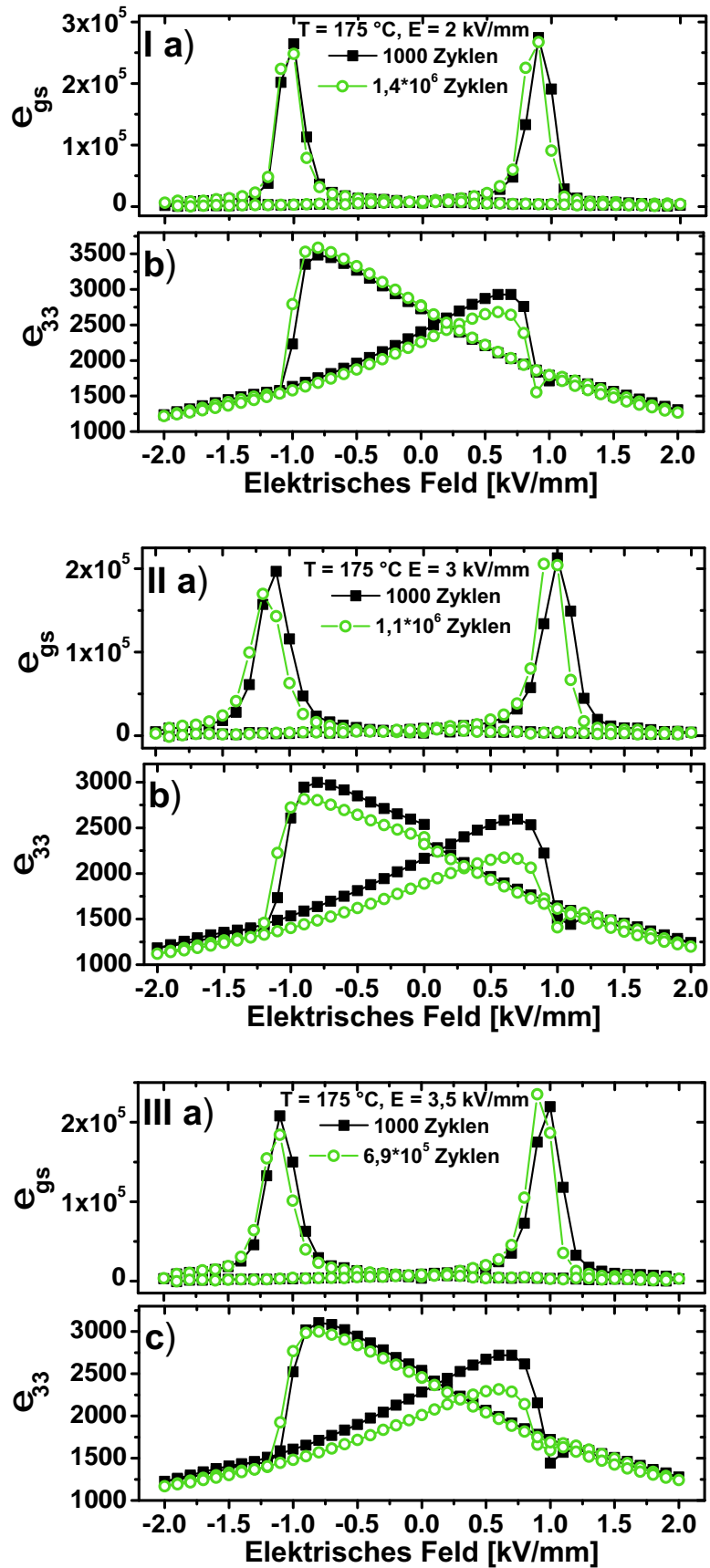


Abbildung 7.16: a) ϵ_{gs} und b) ϵ_{33} vor und nach unipolarer Zyklierung bei 175 °C und I 2kV/mm bis $1,4 \cdot 10^6$ Zyklen, II 3 kV/mm bis $1,1 \cdot 10^6$ Zyklen, III 3,5 kV/mm bis $6,9 \cdot 10^5$ Zyklen

Ausgehend von der Annahme, dass die durch unipolare Zyklierung hervorgerufenen Ermüdungseffekte durch die Umlagerung von Ladungsträgern in der Probe hervorgerufen werden, wurden PZT-Proben (52,5/47,5) mit unterschiedlichen Eisengehalten untersucht. Die Variation des Eisengehaltes verändert das Defektgleichgewicht und damit die Anzahl der im Material vorhandenen beweglichen Ladungsträger wie z.B. Sauerstoffleerstellen. Dies sollte sich in der Dynamik der Ermüdung bemerkbar machen. Da PZT, das nur mit Eisen dotiert ist, starke Alterungserscheinungen zeigt, die im Experiment nicht von den Auswirkungen der unipolaren Zyklierung zu trennen wäre, wurden die Proben zusätzlich mit 1 mol% Lanthan dotiert. Durch diese Codotierung wird die Alterung der Proben unterbunden, und die beobachteten Effekte können ausschließlich der Ermüdung zugeschrieben werden. Die Kompositionen werden mit „KLa_xFe“ bezeichnet, wobei „x“ den Eisengehalt zwischen 0 mol% und 0,5 mol% angibt.

Um einen Überblick über die reversiblen und irreversiblen Domänenwandbeiträge abhängig vom Eisengehalt und der Temperatur zu bekommen, wurden für alle Kompositionen Polarisations- und Permittivitätsmessungen abhängig von der Temperatur durchgeführt und die differentiellen und inkrementellen Permittivitäten daraus berechnet. Diese sind für vier verschiedenen Temperaturen in den Abbildungen (7.17) zu sehen. Je mehr Eisen die Proben enthalten, desto geringer fallen die Maximalwerte der differentiellen Permittivität aus und die Halbwertsbreite der Maxima steigt an. Mit zunehmender Temperatur zeigt sich in allen Kompositionen eine Verschiebung der Maxima in ϵ_{gs} zu geringeren Feldstärken. Je mehr Eisen die Proben enthalten, desto mehr verschieben sich die Maxima. Für die Komposition KLa_0Fe beträgt diese Verschiebung im hier betrachteten Temperaturbereich 200 V/mm, für die Zusammensetzung KLa_025Fe 220 V/mm und für die Proben KLa_05Fe sind es 310 V/mm. Außerdem kommt es zur kontinuierlichen Abnahme der Maximalwerte. Nur in der Komposition KLa_05Fe steigen die Maximalwerte bei 150 °C erneut an.

Die inkrementelle Permittivität ϵ_{33} weist für die Komposition KLa_0Fe die geringsten Werte auf. Bei niedrigen Temperaturen nimmt mit zunehmendem Eisengehalt die inkrementelle Permittivität zu und die Lage der Maxima verschiebt sich zu geringeren Feldstärken. Nimmt die Temperatur zu, so steigen auch die Werte von ϵ_{33} . Ein Temperaturanstieg von 50 °C auf 150 °C führt zu einer Zunahme des Remanenzwertes von 72 % für die Komposition KLa_0Fe. Mit steigendem Eisengehalt fällt der Zuwachs immer geringer aus, so dass der Anstieg der remanenten Permittivität in der Komposition KLa_025Fe nur noch 56 % beträgt und für die Komposition KLa_05Fe 30 %.

Die Parameter, die für die unipolare Zyklierung relevant sind, sind in Tabelle (7.3) dargestellt. Die Auswertung der Ermüdungserscheinungen erwies sich als schwierig, da die Messwerte der codotierten Proben starke Streuungen aufwiesen. Daher sind in diesem Kapitel auch

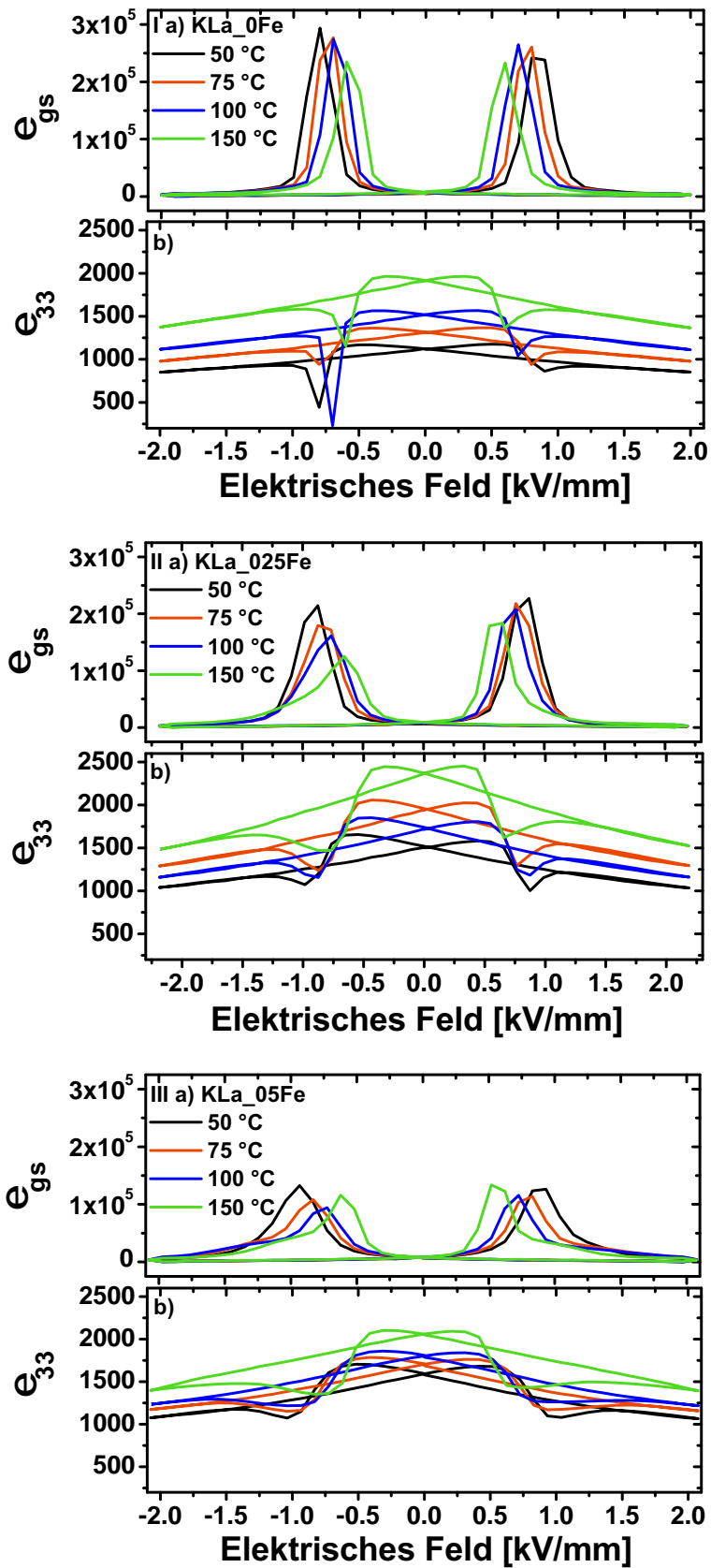


Abbildung 7.17: a) e_{gs} und e_{33} bei verschiedenen Temperaturen:
 I PZT + 1 mol% La (KLa_0Fe), II + 1 mol% La + 0,25 mol%Fe (KLa_025Fe),
 III + 1 mol% La + 0,5 mol%Fe (KLa_05Fe)

PZT (52,5/47,5) +1 mol% La	+0 mol% Fe	+0,25 mol% Fe	+0,5 mol% Fe
Bezeichnung	KLa_0Fe	KLa_025Fe	KLa_05Fe
Zyklierfrequenz	50 Hz		
Zykliertemperatur	Raumtemperatur		
maximale Zyklierfeldstärke	2 kV/mm		
maximale Zyklenzahl	$5,2 \cdot 10^7$	$3,5 \cdot 10^7$	$2,6 \cdot 10^7$

Tabelle 7.3: Überblick der verwendeten Proben und Zyklierparameter im Kapitel „Einfluss der Akzeptordotierung“

nicht alle Parameter gezeigt, die in den vorhergehenden Kapiteln abgebildet sind. Gezeigt werden die fünf Kenngrößen der Ermüdung: schaltbare Polarisation $2P_r$, Offset-Feld E_{bias} , die Asymmetriefaktoren γ_S und γ_e , sowie die Offset-Polarisation π (Abbildung (7.18)), sowie exemplarische Hysteresen der differentiellen und inkrementellen Permittivitäten (Abbildungen (7.19 I)-III)). Anhand der Fehlerbalken lässt sich erkennen, dass man bei der Interpretation der Daten vorsichtig vorgehen muss. Abbildung (7.18) zeigt die Entwicklung der fünf

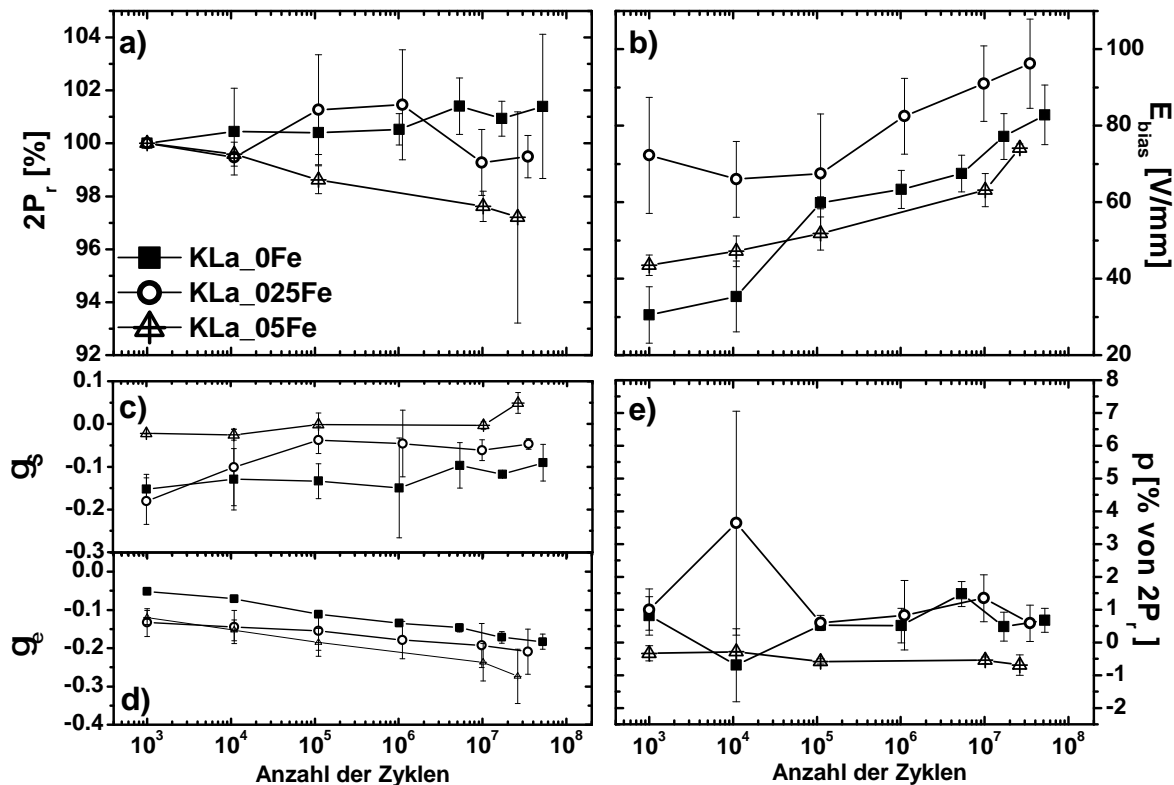


Abbildung 7.18: Entwicklung der a) schaltbaren Polarisation $2P_r$, des b) Offset-Feldes E_{bias} , der Asymmetriefaktoren c) γ_S und d) γ_e , sowie der e) Offset-Polarisation π über der Anzahl unipolarer Zyklen

Kenngrößen der Ermüdung. Die schaltbare Polarisation $2P_r$ bleibt für alle Zusammensetzungen weitgehend unberührt durch die unipolare Zyklierung im betrachteten Zyklierzeitraum.

Mit zunehmendem Eisengehalt sinkt die schaltbare Polarisierung leicht, aber diese Abnahme bleibt immer unter 5 % der Ausgangspolarisation. Das Offsetfeld steigt mit der Zyklisierung auf bis zu 96 V/mm für die Proben, die mit 1 mol% Lanthan und 0,25 mol% Eisen dotiert waren. Es fällt auf, dass diese Proben bereits nach 1000 Zyklen ein Offset-Feld von 72 V/mm aufweisen, während für die nur mit Lanthan dotierte Zusammensetzung der Wert bei 30 V/mm und für die mit 0,5 mol% Eisen codotierten Proben der Wert bei 43 V/mm liegt.

Der Asymmetriefaktor der Dehnung γ_s liegt für alle Zusammensetzungen nach 1000 Zyklen im negativen Bereich. Dies bedeutet, dass der Flügel auf positiver Feldseite gestaucht ist, als der Flügel auf der negativen Feldseite. Dies ist bei positiver unipolarer Zyklisierung ein eher ungewöhnliches Ergebnis. Durch die Zyklisierung verringert sich die Asymmetrie bei allen Proben geringfügig und nimmt für die Proben mit 0,5 mol% Eisen für hohe Zyklierzeiten auch positive Werte an. Die Asymmetrie der Permittivität zeigt nach 1000 Zyklen ebenso Werte im negativen Bereich, die mit zunehmender Zyklenzahl gleichmäßig für alle Zusammensetzungen ansteigen. Hierbei entwickeln die Proben, die nur mit Lanthan dotiert wurden, nach $3 \cdot 10^7$ Zyklen die geringste Asymmetrie, wohingegen die Zusammensetzung mit 0,5 mol% Fe die stärkste Asymmetrie aufweist. In der Offset-Polarisation π ist ebenso wie in der schaltbaren Polarisation $2P_r$ kein eindeutiger Trend zu erkennen. Nach $3 \cdot 10^7$ Zyklen liegt π unter einem Prozent von $2P_r$. Die Abbildungen (7.19) I-III zeigen die differentielle und inkrementelle Permittivität aller drei Kompositionen nach 1000 unipolaren Zyklen und nach etwa 10^7 Zyklen. Man erkennt, dass im Gegensatz zu den Ergebnissen in Abbildung (7.17) die inkrementelle Permittivität ϵ_{33} der Komposition KLa_025Fe geringere Werte aufweist, als sie für die Probe KLa_0Fe gemessen wurden. Dies kann zum einen an der unterschiedlichen Entwicklung der Permittivität abhängig von der Temperatur liegen, da die Hysteresen in Abbildung (7.19) bei Raumtemperatur gemessen wurden, die niedrigste Temperatur aus Abbildung (7.17) jedoch 50 °C ist. Weiterhin wurden natürlich unterschiedliche Proben für die temperaturabhängige Messung und die unipolare Zyklisierung verwendet, die, wie schon zu Beginn des Kapitels erwähnt, eine relativ hohe Streuung untereinander aufweisen. Zur generellen Betrachtung der unipolaren Ermüdung und zur Bestimmung der Trends in der Degradation können die Daten jedoch herangezogen werden.

Durch die unipolare Zyklisierung kommt es für die Komposition KLa_0Fe in ϵ_{gs} zu einer deutlichen Verschiebung des Maximums auf der negativen Feldseite von -950 V/mm zu -1000 V/mm, wohingegen die Lage des Maximums auf der positiven Feldseite unverändert bleibt. Auch für die anderen beiden Kompositionen ist eine Verschiebung auf der negativen Feldseite zu erkennen, jedoch fällt diese in beiden Fällen deutlich geringer aus als für KLa_0Fe. Das Maximum auf der positiven Feldseite zeigt weder bei KLa_025Fe noch bei KLa_05Fe eine Verschiebung im ermüdeten Zustand. Dieser Trend spiegelt sich auch in der differentiellen Permittivität ϵ_{33} wider. Nach 1000 Zyklen weisen die Hysteresen für alle Kompositionen eine leichte Asymmetrie auf. Das Maximum auf der positiven Feldseite ist nicht

so stark ausgebildet wie das Maximum auf der negativen Feldseite. Durch die unipolare Zyklierung kommt es für alle Kompositionen zu einer Verstärkung der Asymmetrie, jedoch zeigt nur die Hysterese der Komposition KLa_0Fe eine deutliche Verschiebung des Maximums auf der negativen Feldseite von etwa -740 V/mm auf -840 V/mm .

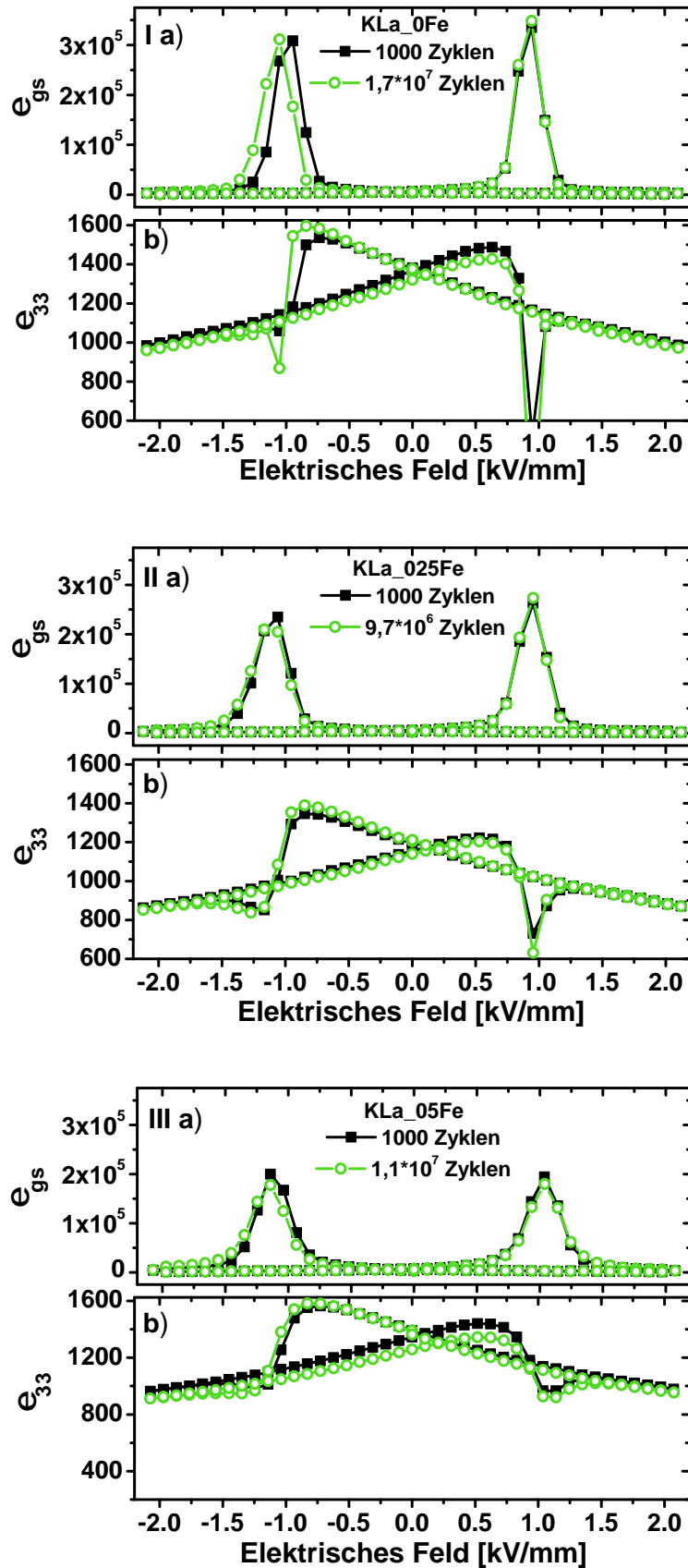


Abbildung 7.19: ϵ_{gs} und ϵ_{33} vor und nach unipolarer Zyklierung: I PZT + 1 mol% La bis $1,7 \cdot 10^7$ Zyklen, II PZT + 1 mol% + 0,25 mol% Fe bis $9,7 \cdot 10^6$ Zyklen und III PZT + 1 mol% + 0,5 mol% Fe bis $1,1 \cdot 10^7$ Zyklen

7.3 Alterung und Entalterung

Alterung von mit Akzeptorionen dotierten Piezokeramiken ist ein in der Literatur ausführlich untersuchtes Phänomen. Alterung einer ungepolten Probe führt zum sukzessiven Verlust der remanenten Polarisierung. Lässt man hingegen eine durchgepolte Probe altern, so verschiebt sich die Polarisationshysteresis entlang der Achse des elektrischen Feldes (siehe Abschnitt (3.1)). Unipolare Zyklierung führt zu vergleichbaren Veränderungen der Polarisierung, wie sie auch bei gealterten gepolten Proben zu finden sind. Daher bietet sich eine vergleichende Studie an, um Gemeinsamkeiten und Unterschiede beider Mechanismen herauszuarbeiten. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zweier unterschiedlicher Herangehensweisen dargestellt. Dies ist zum einen die zeitabhängige Alterung von gepolten und ungepolten Proben, die zuvor thermisch entaltert wurden, zum anderen werden Ergebnisse gezeigt, für welche Proben mittels eines bipolaren elektrischen Feldes entaltert worden sind. Für die Experimente wurden PZT-Keramiken der Zusammensetzung (54/46) mit verschiedenen Eisengehalten zwischen 0 mol% und 1 mol% verwendet (KPur_xFe). Diese Zusammensetzung liegt im Bereich der morphotropen Phasengrenze zwischen der tetragonalen und der rhomboedrischen Kristallstruktur.

7.3.1 Alterung und Entalterung im ungepolten Zustand

Thermisch entalterte Proben

Die zeitliche Dynamik des Alterungsprozesses lässt sich am Besten erfassen, wenn die Proben zuvor möglichst gut entaltert werden. Dies geschieht durch Aufheizen des Materials deutlich über die Curie-Temperatur, um jegliche Vorzugsorientierung der ferroelektrischen Phase verschwinden zu lassen. Danach werden die Proben in einem Wasserbad schnell auf Raumtemperatur abgekühlt („quenching“). Bei Raumtemperatur läuft die Alterung so langsam ab, dass sie experimentell gut zu verfolgen ist.

Um den Alterungsprozess einer ungepolten Probe untersuchen zu können, muss diese vor jeder Messung thermisch entaltert und für eine gewisse Zeit bei Raumtemperatur gelagert werden (siehe Abschnitt (6.3.3)). Aus den gemessenen Polarisationshysteresen wird die schaltbare Polarisierung bestimmt und, wie in Abbildung (7.20) gezeigt, über der Alterungszeit aufgetragen. Die verwendeten Messparameter sind in Tabelle (7.4) zu finden. Man sieht, dass alle Zusammensetzungen eine Abnahme der schaltbaren Polarisierung aufweisen. Dieser Prozess führt zu den stark eingeschnürten Polarisationshysteresen, wie sie in Abschnitt (3.1) gezeigt sind. Abhängig von der Konzentration des Dotanden variiert der Verlauf der Kurven deutlich. Allerdings erhält man keine gleichmäßige Degradation von $2P_r$, denn die Messwerte

Proben PZT (54/46)	undotiert	+0,1 mol% Fe	+0,5 mol% Fe	+1 mol% Fe
Bezeichnung	KPur_0Fe	KPur_01Fe	KPur_05Fe	KPur_1Fe
Ausheiztemperatur	450 °C			
Ausheizzeit	10 min			
Messfrequenz	55 mHz			
maximale Messfeldstärke	2,5 kV/mm			
maximale Alterungszeit	$5,7 \cdot 10^4$ s	$1,5 \cdot 10^5$ s	$1,5 \cdot 10^5$ s	$1,5 \cdot 10^5$ s

Tabelle 7.4: Überblick der verwendeten Proben und Zyklrierparameter im Kapitel „Thermisch entalterte Proben“

weisen signifikante Streuung auf. Dies liegt darin begründet, dass für jeden Messpunkt die Proben erneut aufgeheizt und abgeschreckt werden mussten. Da dies kein automatisierter Prozess ist, sondern manuell durchgeführt wird, kann der Ausgangszustand der Probe variieren. Nichtsdestotrotz lässt sich besonders für lange Alterungszeiten erkennen, dass eine höhere Dotierkonzentration zu einer stärkeren Alterung führt. Proben, die mit 1 mol% Eisen dotiert wurden, hatten nach etwa 10^5 s Alterungszeit bereits 65 % ihrer schaltbaren Polarisation eingebüßt, während der Verlust bei mit 0,1 mol% Eisen dotierten Proben nur etwa 35 % beträgt. Eine Sättigung des Verlaufs ist auch nach 10^5 s nicht beobachtbar.

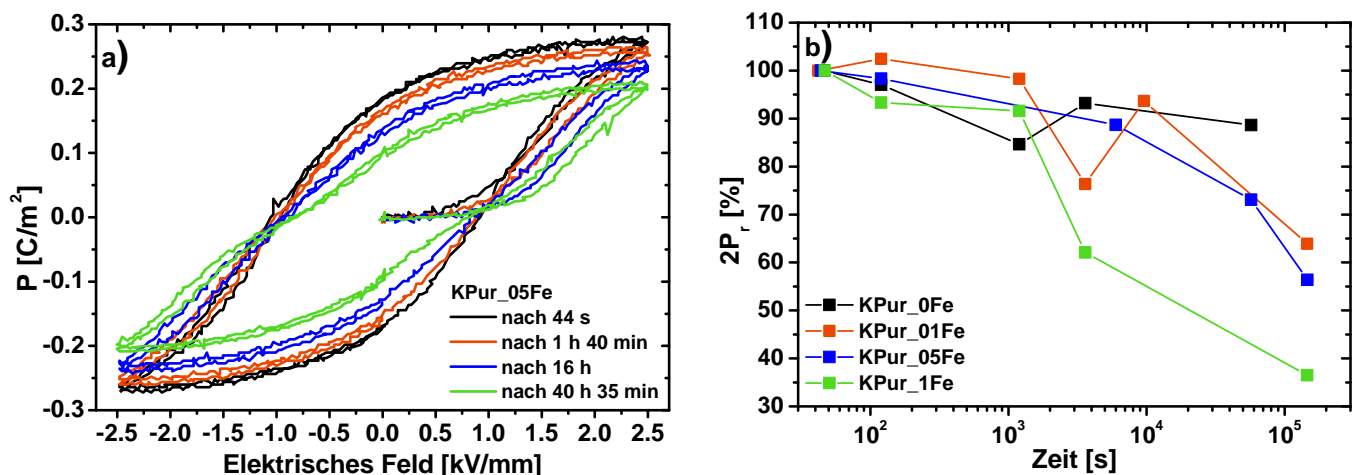


Abbildung 7.20: a) Polarisationshysteresen von ungepolten KPur_xFe-Proben nach verschiedenen Alterungszeiten, b) Schaltbare Polarisation $2P_r$ aufgetragen über der Alterungszeit

Elektrisch entalterte Proben

Gealterte Proben lassen sich nicht nur thermisch entaltern, sondern ebenso durch bipolare Zyklrierung mittels eines elektrischen Feldes. In Abbildung (7.21) sind die Hysteresen der Polarisation P , der Dehnung S , der Permittivität ϵ_{33} und des Piezokoeffizienten d_{33} von PZT

mit drei verschiedenen Eisenkonzentrationen gezeigt. Alle Proben wurden vor den Messungen gemeinsam auf 450 °C aufgeheizt und dann langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Hierdurch wird gewährleistet, dass die Proben bestmöglich gealtert sind, da die hierzu relevanten Prozesse bei hohen Temperaturen sehr schnell ablaufen. Die Graphen in Abbildung (7.21) a) zeigen die Hysteresen der stark gealterten Proben, während in Abbildung (7.21) b) die Hysteresen nach 70 bipolaren Entalterungszyklen zu sehen sind. Die hier verwendeten Zyklier- und Messparameter sind in Tabelle (7.5) aufgelistet.

Proben PZT (54/46)	+0,1 mol% Fe	+0,25 mol% Fe	+1 mol% Fe
Bezeichnung	KPur_01Fe	KPur_025Fe	KPur_1Fe
Zyklierfrequenz	55 mHz		
Zyklierfeldstärke	5 kV/mm		
Messfrequenz	2 mHz		
maximale Messfeldstärke	3 kV/mm		
maximale Zyklenzahl	70		

Tabelle 7.5: Überblick der verwendeten Proben und Zyklierparameter im Kapitel „Entalterung von ungepolten Proben“

Obwohl alle Proben dieselbe Alterungsprozedur durchlaufen haben, zeigen sich deutliche Unterschiede im Grad der Alterung abhängig von der Dotierkonzentration (siehe Abbildung (7.21 a)). Je höher der Grad der Dotierung, desto stärker erscheinen die Hysteresen degradiert. Für die Polarisierung zeigt sich dies zum einen in der Einschnürung der Hysteresen im Bereich niedriger Feldstärken, zum anderen in einer deutlich reduzierten Maximalpolarisation P_{\max} . Während diese für die gealterte Probe KPur_01Fe noch $P_{\max} = 0,22 \text{ C/m}^2$ beträgt, erreicht sie für die Proben mit 1 mol% Dotierkonzentration nur noch $P_{\max} = 0,096 \text{ C/m}^2$. Auch die maximale Dehnung S_{\max} geht mit steigender Dotierung stark zurück - von etwa 0,1 % für die Probe KPur_01Fe auf etwa 0,02 % für die höchste Dotierkonzentration. In der Permittivität ϵ_{33} zeigen sich besonders drastische Unterschiede. Für die geringste Dotierung von 0,1 mol% sind die charakteristischen Flügel der Permittivität noch sehr gut zu erkennen. Die Hysterese der Probe KPur_025Fe zeigt generell höhere Werte der Permittivität und für niedrige elektrische Felder einen Bereich, der nur sehr geringe Änderungen aufweist. Die Flügel der ϵ_{33} -Hysterese bilden sich hier erst bei Feldstärken größer 500 V/mm aus. Die Probe mit der höchsten Dotierung hingegen weist niedrigere Remanenzwerte und höhere Werte bei Maximalfeld auf als die Proben mit den geringeren Eisenkonzentrationen. Die typischen Flügel der Permittivität sind nicht zu erkennen, und für hohe Felder kommt es sogar zu einer Überkreuzung des aufsteigenden und absteigenden Astes. Dies ist eine ungewöhnliche Charakteristik für eine Permittivitätshysterese. Die Hysteresen des Piezokoeffizienten d_{33} hingegen zeigen einen mit den Polarisationshysteresen vergleichbaren Verlauf. Maximal- und Remanenzwerte nehmen mit zunehmender Dotierkonzentration ab, und es zeigt sich eine

starke Einschnürung der Hysteresen im Bereich niedriger Feldstärken. Durch Anlegen eines bipolaren elektrischen Feldes werden für alle Dotierkonzentrationen deutliche Änderungen in den vier Hysteresen hervorgerufen. Abbildung (7.21 b)) zeigt die Hysteresen nach 70 bipolaren Zyklen. In Polarisation P , Dehnung S und Piezokoeffizient d_{33} kommt es zu einem Anstieg der Maximalwerte. Des Weiteren geht die Einschnürung der Polarisations- und d_{33} -Hysteresen zurück und ist nach 70 Zyklen nur noch für die Proben KPur_1Fe zu erkennen. Die Permittivitätshysteresen zeigen für alle Eisenkonzentrationen die charakteristischen Flügel. Für 0,1 mol% und 0,25 mol% Eisen sind die Hysteresen als Ganzes zu niedrigeren Werten verschoben worden. Die Hysterese der KPur_1Fe-Probe zeigt grundlegendere Veränderungen. Hier sind die Remanenzwerte angestiegen und die Werte bei Maximalfeld haben sich verringert, so dass man die typische Form der Permittivitätshysterese erkennen kann. Eine Übersicht der charakteristischen Parameter aller vier Hysteresen findet sich in Tabelle (7.6). Ein

	PZT + 0,1 mol% Fe		PZT + 0,25 mol% Fe		PZT + 1 mol% Fe	
	gealtert	nach 70 Zyklen	gealtert	nach 70 Zyklen	gealtert	nach 70 Zyklen
$2P_r$	0,1	0,42	0,05	0,26	0,04	0,13
P_{\max}	0,22	0,35	0,18	0,27	0,1	0,17
S_{\max}	0,11	0,22	0,07	0,14	0,03	0,07
$\epsilon_{33}(E=0)$	1117	960	1175	1081	964	1065
$\epsilon_{33}(E=E_{\max})$	813	690	959	824	1058	960
$d_{33}(E=0)$	37	115	12	94	2,8	35
$d_{33}(E=E_{\max})$	113	154	95	131	44	87

Tabelle 7.6: Übersicht diverser Parameter in gealtertem Zustand und nach 70 Entalterungszyklen

Maß für den Grad der Entalterung durch die Zyklisierung ist die Aufweitung der Polarisationshysterese im Bereich niedriger Feldstärke. In Abbildung (7.22) ist die relative schaltbare Polarisation $2P_r$ über der Zyklenzahl abgebildet. Man erkennt, dass für die Zusammensetzung mit 1 mol% Eisen $2P_r$ deutlich langsamer zunimmt als für die beiden anderen Zusammensetzungen. Allerdings weist dieser Graph im Bereich hoher Zyklenzahlen die steilste Steigung auf. Die Zunahme von $2P_r$ der Zusammensetzungen KPur_01Fe und KPur_025Fe zeigen für niedrige Zyklenzahlen einen vergleichbaren Verlauf, mit längerer Zyklisierung nimmt die schaltbare Polarisation der mit 0,25 mol% Eisen dotierten Zusammensetzung stärker zu und übertrifft nach 70 Zyklen die anderen Zusammensetzungen um 72 % bzw. 153 %. Um bewerten zu können ob die elektrische Entalterung eher die reversible oder die irreversible Domänenwandbewegung beeinflusst, wurde für alle drei Dotierkonzentrationen die differentielle Permittivität ϵ_{gs} berechnet und mit der inkrementellen Permittivität ϵ_{33} verglichen.

PZT 54/46 + 0,1 mol% Fe (KPur_01Fe)

Abbildung (7.23) zeigt ϵ_{gs} und ϵ_{33} der Probe mit 0,1 mol% Eisen als Dotierung im stark gealterten Zustand, nach 30 bipolaren Zyklen und nach 70 bipolaren Zyklen. Generell weist ϵ_{gs}

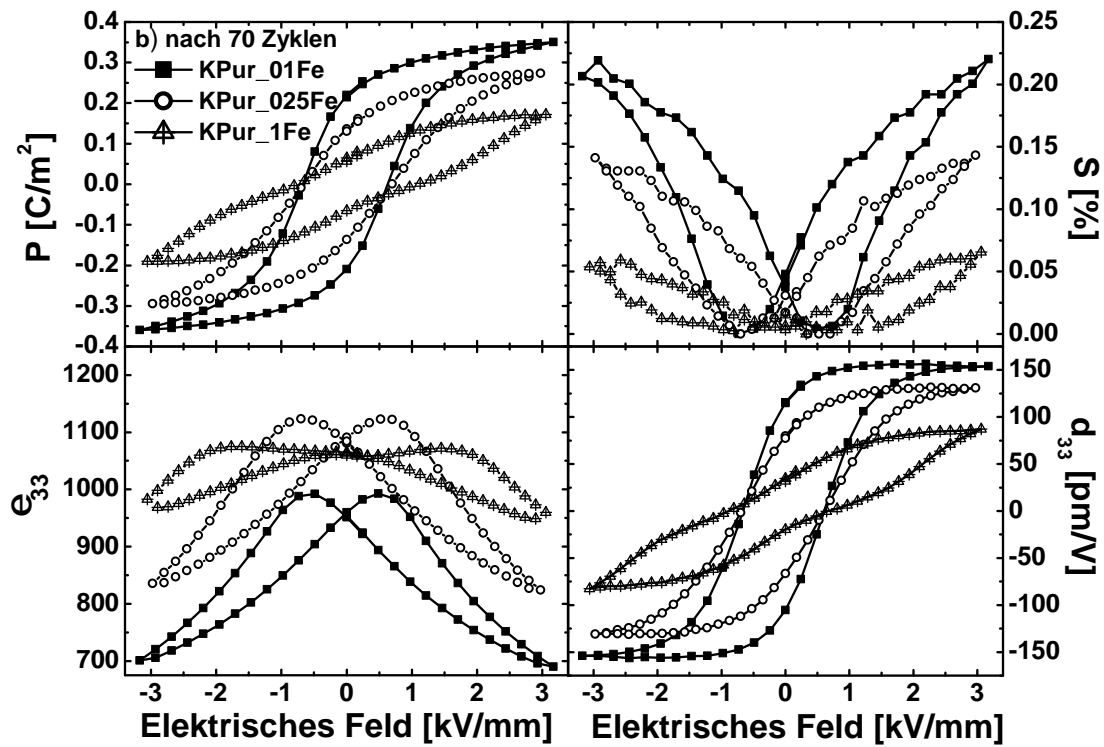
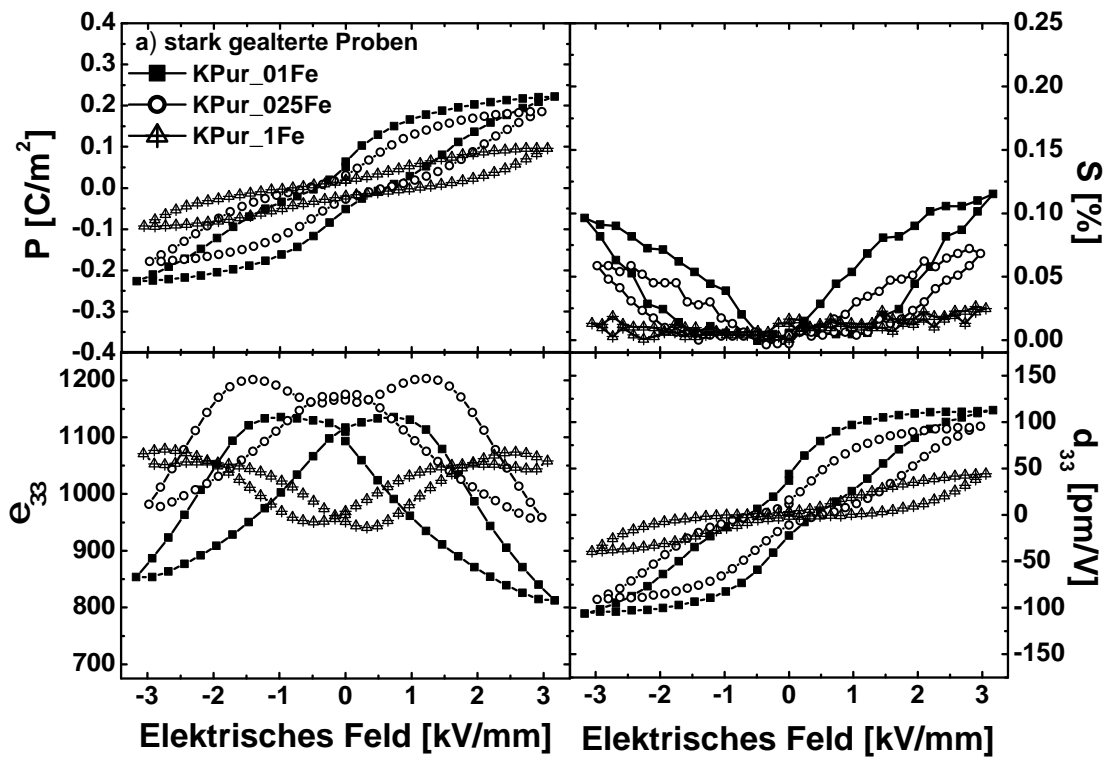


Abbildung 7.21: Groß- und Kleinsignalhysteresen von a) stark gealterten Proben und b) nach 70 bipolaren Entalterungszyklen

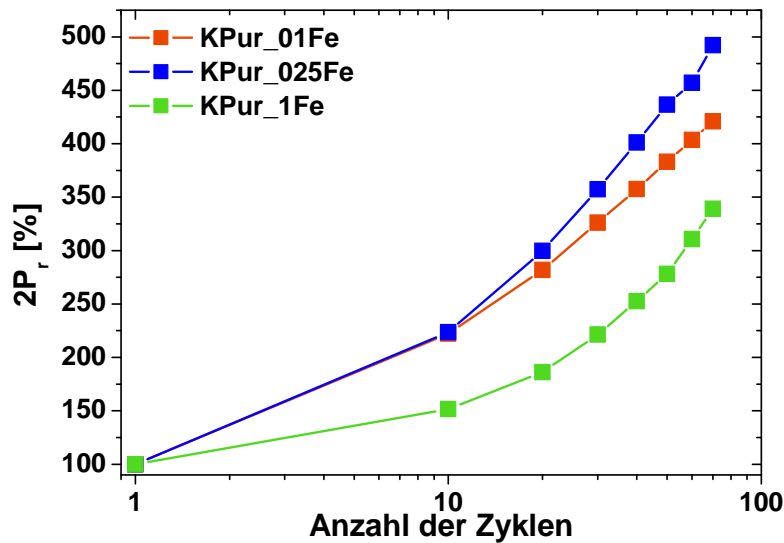


Abbildung 7.22: Relative schaltbare Polarisation $2P_r$ aufgetragen über die Entalterungszyklen

größere Werte auf als ϵ_{33} . Dies ist besonders deutlich ausgeprägt für den aufsteigenden Ast der Hysterese. Hier liegen die Werte der differentiellen Permittivität mehr als eine Größenordnung über denen der inkrementellen Permittivität. Nur im hohen Feldbereich des absteigenden Astes weisen beide Permittivitäten Werte in derselben Größenordnung auf.

ϵ_{gs} der gealterten Probe zeigt Minima bei ± 1 kV/mm und dadurch sowohl ein Maximum bei Nullfeld als auch bei hohen Feldstärken. Durch die bipolare Zyklisierung verschwinden diese Minima, und es bilden sich zwei Maxima bei etwa $\pm 0,6$ kV/mm aus. Für elektrische Felder $E > 1,7$ kV/mm nimmt ϵ_{gs} ab.

ϵ_{33} zeigt eine generelle Abnahme der Werte für alle angelegten Offsetfelder, wobei sich mit zunehmender Zyklenzahl die Maxima, welche in der gealterten Probe noch sehr breit gezogen erscheinen, schärfer ausprägen. Im Vergleich zu differentiellen Permittivität, die sowohl nach 30 als auch nach 70 Zyklen deutliche Änderungen insbesondere im Bereich der Maxima zeigt, zeigt sich die Entalterung in ϵ_{33} besonders innerhalb der ersten 30 Zyklen. Die weitere Zyklisierung bis 70 Zyklen führt noch zu Änderungen in den Werten von ϵ_{33} , allerdings sind diese nicht mehr so ausgeprägt wie durch die ersten Zyklen.

PZT 54/46 + 0,25 mol% Fe (KPur_025Fe)

Die differentiellen und inkrementellen Permittivitäten von PZT + 0,25 mol% Eisen sind in Abbildung (7.24) dargestellt. Verglichen mit den Permittivitäten der niedrig dotierten Komposition KPur_01Fe weisen alle hier abgebildeten Hysterese höherer Werte auf. Im stark gealterten Zustand ist die typische Form der differentiellen Permittivität nicht mehr zu erkennen. Vielmehr haben sich hier auf positiver und negativer Feldseite jeweils zwei Maxima ausgebildet, wobei das Maximum bei höherer Feldstärke im aufsteigenden Ast des Feldes entsteht,

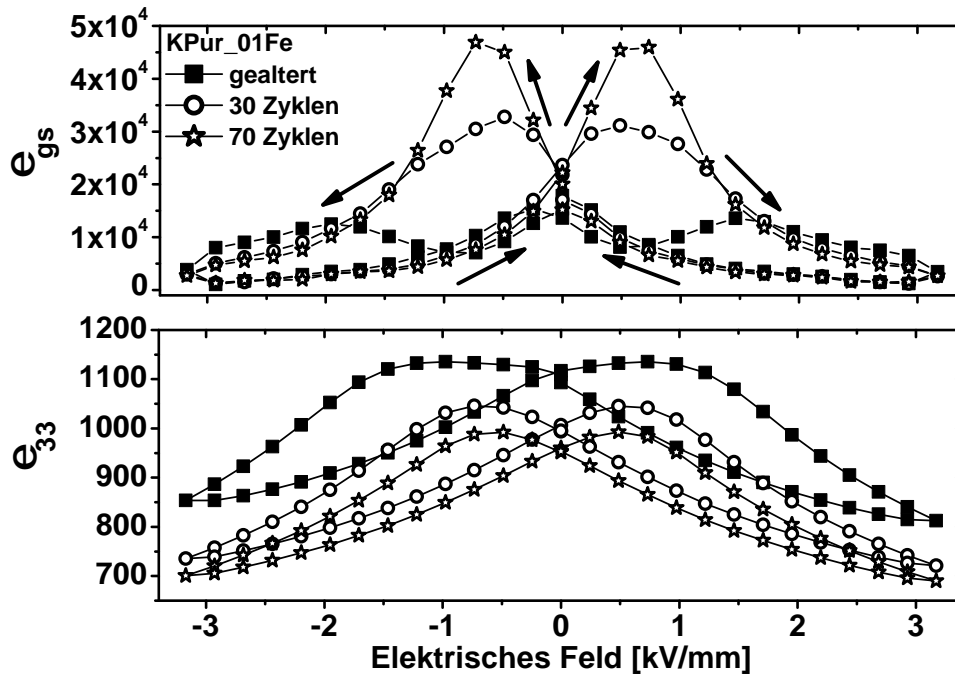


Abbildung 7.23: Entalterung von PZT + 0,1 mol% Fe: ϵ_{gs} und ϵ_{33} abhängig von der Zyklenzahl

während das Maximum bei niedrigeren Feldern zum absteigenden Ast gehört. Durch die elektrische Zyklierung verschmelzen beide Maxima zu einem. Nach 30 Zyklen sind beide Maxima nur noch schwach zu erkennen und nach 70 bipolaren Zyklen vollständig in einem neuen Maximum aufgegangen. Dieser Prozess führt zu einem starken Anstieg von ϵ_{gs} im Bereich zwischen $0,5 \text{ kV/mm} < E < 2 \text{ kV/mm}$. Des Weiteren ist eine Abnahme der Werte für Felder $E > 2 \text{ kV/mm}$ zu sehen, wie es auch schon für die Zusammensetzung KPur_01Fe zu beobachten war. In der inkrementellen Permittivität ϵ_{33} führt die Zyklierung unabhängig vom angelegten externen Feld zu einer Abnahme der Werte. Während sich in der gealterten Probe für niedrige Feldstärken noch ein vom externen Feld weitgehend unabhängiger Bereich findet, ist dieser schon nach 30 Zyklen vollständig verschwunden, und die charakteristischen Maxima von ϵ_{33} bilden sich bereits bei geringeren Feldstärken aus. Besonders stark fällt die Abnahme der Permittivität für hohe Feldstärken aus. Während bei Nullfeld ϵ_{33} nach 70 bipolaren Zyklen um 7 % gesunken ist, sind es bei Maximalfeld etwa 15 %.

PZT 54/46 + 1 mol% Fe (KPur_1Fe)

Die Permittivitäten der Probe mit der höchsten Dotierung sind in Abbildung (7.25) dargestellt. Die hohe Dotierung führt dazu, dass sich für ϵ_{gs} im gealterten Zustand die Maxima bei hoher Feldstärke, welche für die niedrigeren Dotierungen deutlich zu erkennen sind, nicht vollständig ausbilden können. Man erkennt den Anstieg des Maximums, allerdings reicht die verwendete Feldstärke nicht aus, um den Scheitelpunkt zu passieren. Nach 30 bipolaren Zyklen ist der Scheitelpunkt des Maximums zu niedrigeren Feldstärken gerückt, und nach 70

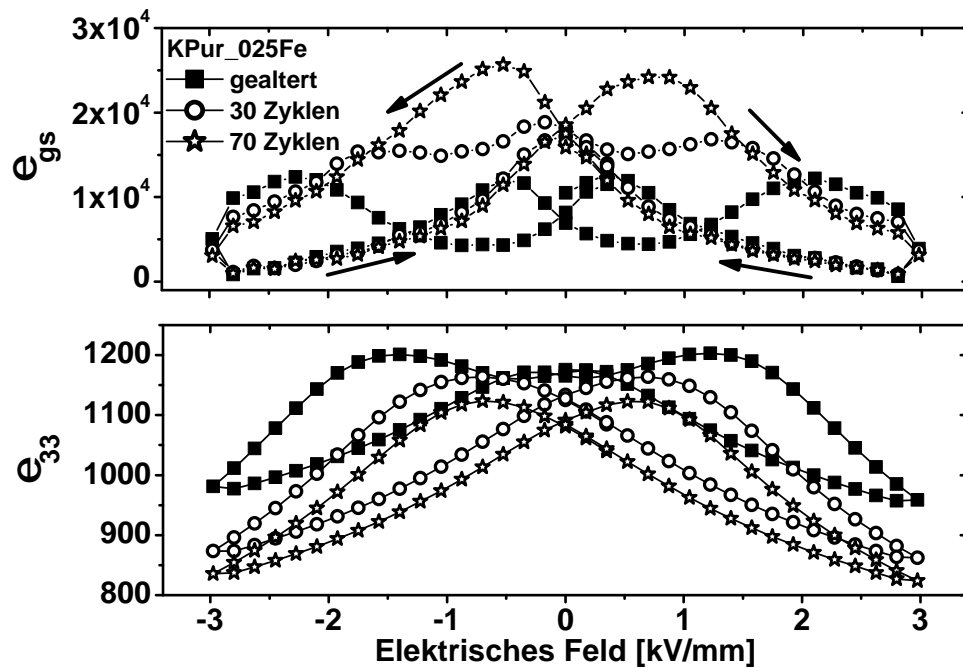


Abbildung 7.24: Entalterung von PZT + 0,25 mol% Fe: ϵ_{gs} und ϵ_{33} abhängig von der Zyklenzahl

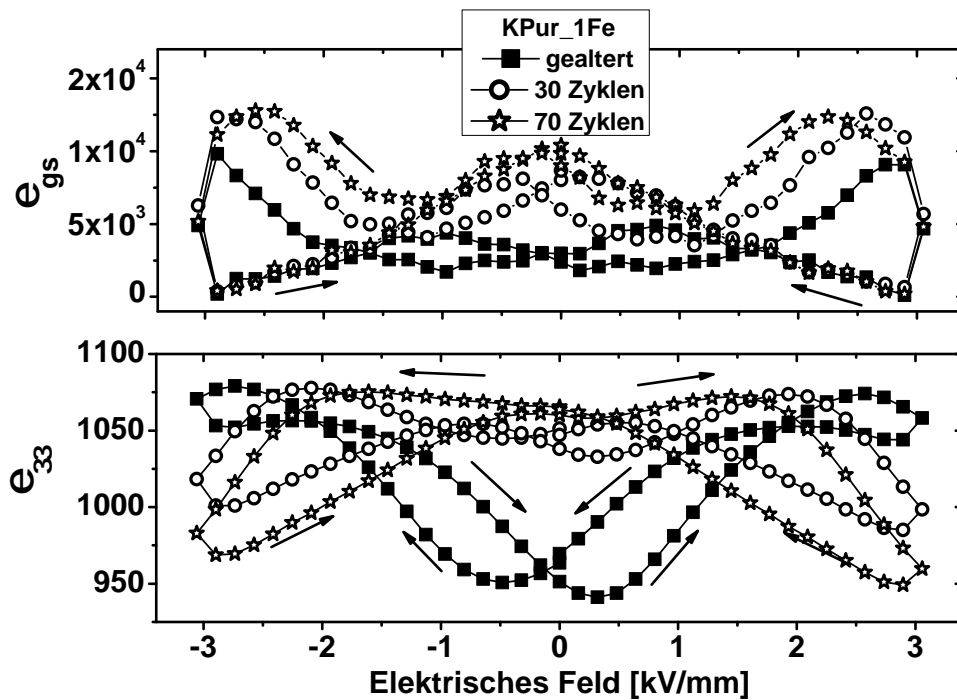


Abbildung 7.25: Entalterung von PZT + 1 mol% Fe: ϵ_{gs} und ϵ_{33} abhängig von der Zyklenzahl

Zyklen erkennt man deutlich die Abnahme der Werte nach Passieren des Scheitelpunkts. Für Felder bis $E = \pm 2 \text{ kV/mm}$ sind im gealterten Zustand die beiden Maxima zu erkennen, die auch bei mittlerer Eisenkonzentration zu sehen waren. Durch die Zyklierung rücken diese näher zusammen und sind nach 70 Zyklen zu einem Maximum bei Nullfeld verschmolzen. Zur Entwicklung von jeweils nur einem Maximum auf positiver bzw. negativer Feldseite kommt es für 1 mol% Eisenkonzentration nicht. Vielmehr ähnelt die ϵ_{gs} -Hysterese nach 70 Zyklen den Hysteresen der Zusammensetzung KPur_025Fe nach 30 Zyklen bzw. den Hysteresen der Zusammensetzung KPur_01Fe im voll gealterten Zustand. Auch die ϵ_{33} -Hysterese weist im gealterten Zustand keine Ähnlichkeit mit einer typischen Permittivitätshysterese auf. Die Remanenzwerte liegen deutlich unterhalb der Werte bei Maximalfeld und es kommt zu einer Überschneidung des auf- und absteigenden Astes bei etwa 2 kV/mm . Durch die Zyklierung steigen die Werte im Feldbereich bis $\pm 1,5 \text{ kV/mm}$ stark an, während die Maximalwerte deutlich abnehmen und sich so die charakteristischen Flügel ausbilden. Nach 70 Zyklen zeigt ϵ_{33} einen vom externen Feld unabhängigen Bereich zwischen $-0,5 \text{ V/mm} < E < +0,5 \text{ kV/mm}$. Diese Charakteristik ist auch für die voll gealterte Probe mit 0,25 mol% Eisen zu erkennen.

7.3.2 Alterung im gepolten Zustand

Proben PZT (54/46)	undotiert	+0,1 mol% Fe	+0,5 mol% Fe	+1 mol% Fe
Ausheiztemperatur	450 °C			
Ausheizzeit	10 min			
Polungsfrequenz	55 mHz			
Polungsfeldstärke	2 bipolare Zyklen bei 2,5 kV/mm			
Messfrequenz	55 mHz			
maximale Messfeldstärke	2,5 kV/mm			
maximale Alterungszeit	$8,9 \cdot 10^5 \text{ s}$	$4,4 \cdot 10^5 \text{ s}$	$8,9 \cdot 10^5 \text{ s}$	$8,9 \cdot 10^5 \text{ s}$

Tabelle 7.7: Überblick der verwendeten Proben und Zyklierparameter im Kapitel „Alterung im gepolten Zustand“

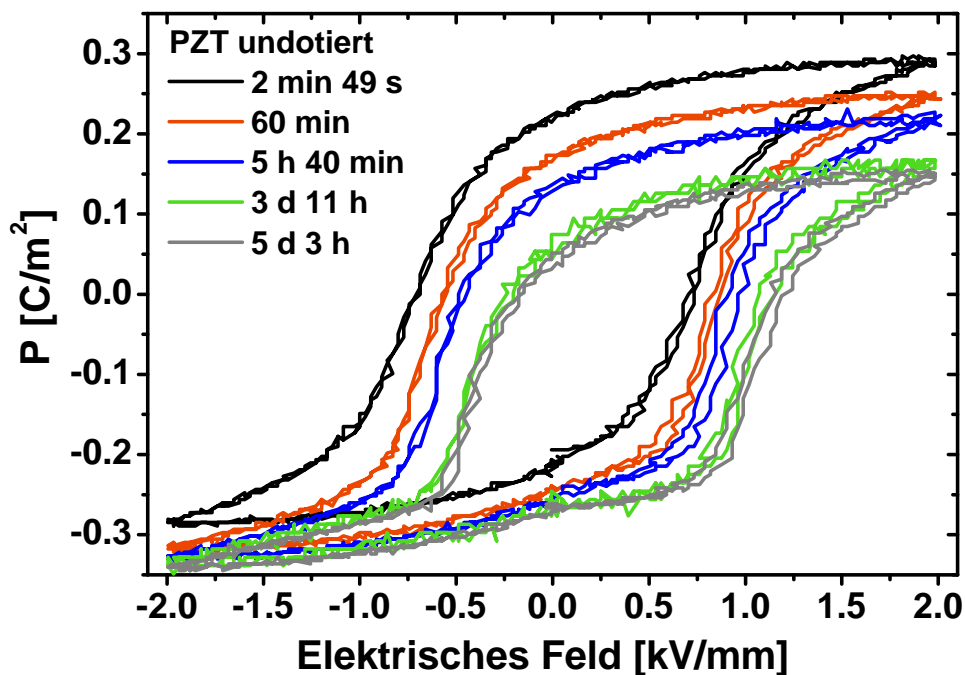


Abbildung 7.26: Polarisationshysterese einer gepolten Probe ohne Eisenzusatz nach verschiedenen Alterungszeiten

Lässt man die Keramiken nicht im ungepolten, sondern im gepolten Zustand altern, so zeigt sich eine andere Charakteristik in der Degradation der Polarisationshysteresen. Es kommt nicht mehr vorrangig zur Einschnürung der Hysterese im Bereich von verschwindendem externem Feld, sondern zu einer Verschiebung entlang der Feld-Achse und somit zum Aufbau eines Offset-Feldes. Dieser Effekt ist auch in undotierten PZT-Proben deutlich zu erkennen, da diese immer akzeptorartige Verunreinigungen enthalten (siehe Abbildung (7.26)). Daher dient zur Untersuchung des gepolten Zustands das Offset-Feld als charakteristische Größe, über welche sich die Dynamik der Alterung beschreiben lässt.

In Tabelle (7.7) sind die Parameter des Experiments aufgelistet.

Abbildung (7.27 a)) zeigt das Offset-Feld aufgetragen über der Alterungszeit. Man sieht deut-

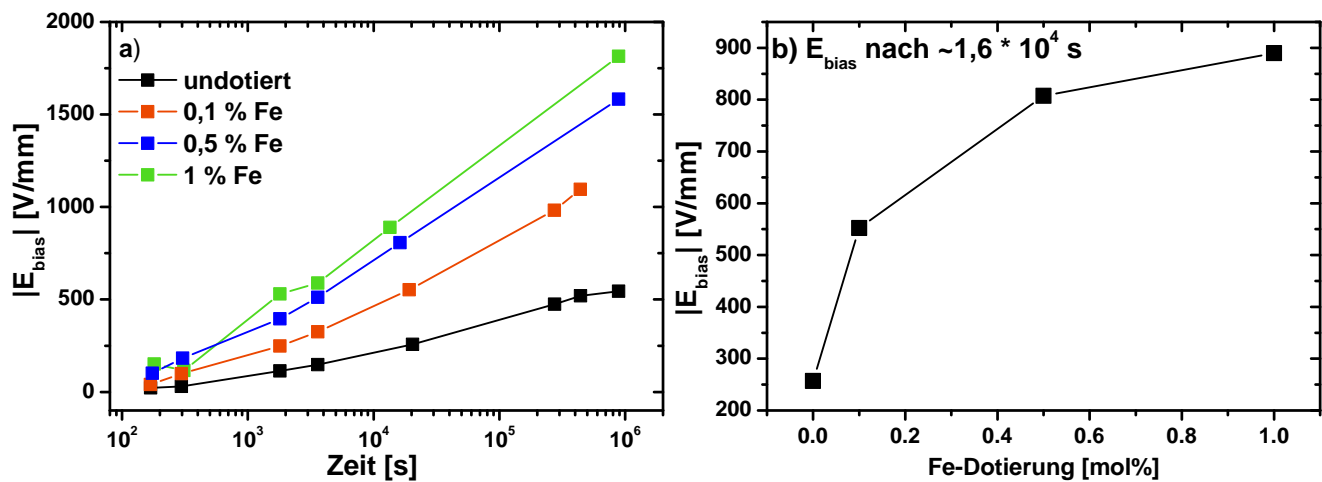


Abbildung 7.27: a) Entwicklung des Offset-Feldes E_{bias} über der Alterungszeit, b) Offset-Feld nach fester Alterungszeit aufgetragen über der Eisenkonzentration

lich die starke Abhängigkeit der Alterungsdynamik von der Dotandenkonzentration. Je stärker die Proben dotiert wurden, desto größer fällt bei vorgegebener Zeit das Offset-Feld aus. Allerdings ist der Anstieg nicht linear abhängig von der Konzentration des Dotanden, wie man in Abbildung (7.27 b)) erkennt. Hier ist das Offset-Feld über der Eisenkonzentration der Proben aufgetragen und zwar nach einer Alterungszeit von etwa $1,6 \cdot 10^4$ s. Man erkennt, dass der Zuwachs des Offset-Feldes durch Erhöhung der Dotandenkonzentration geringer wird und für hohe Konzentrationen im Bereich des Löslichkeitslimits von Eisen in PZT sättigt. Eine Erhöhung der Eisenkonzentration über 1 mol% hinaus würde somit nur noch zu geringfügigen Änderungen der Alterungsdynamik führen.

Bedingt durch die gesetzlichen Auflagen der EU, die eine Ablösung der bleihaltigen Piezokeramiken in industriellen Bauteilen und Gebrauchsgegenständen durch umweltfreundliche, bleifreie Komponenten anstrebt, ist in den letzten 10 Jahren vermehrt die Herstellung und Untersuchung bleifreier Piezokeramiken in den Fokus der Forschung gerückt. Besonders viel versprechende Kandidaten, die als Ersatz für PZT in Frage kommen, sind im System bestehend aus Bismut-Natrium-Titanat (BNT), Barium-Titanat (BT) zu finden. Da neben den grundlegenden Leistungsmerkmalen auch die Langzeitstabilität darüber entscheidet, ob ein Material geeignet für den Einsatz in einem industriellen Produkt ist, wurde im Rahmen der Diplomarbeit von *Dipl.-Ing. Matthias Ehmke* unter anderem das Alterungs- und Ermüdungsverhalten der Zusammensetzung BNT-6BT mit und ohne Zusatz von 1 mol% Kupfer als Additiv untersucht. Die verwendeten Zyklier- und Messparameter sind in Tabelle (7.8) aufgelistet. In den Abbildungen (7.28) sind die Groß- und Kleinsignalhysteresen beider Zusammensetzungen

Proben	BNT-6BT	BNT-6BT+1 mol% Cu
Zyklierfrequenz	50 Hz unipolar	
maximale Zyklierfeldstärke	6 kV/mm	
Messfrequenz	50 mHz bipolar	
maximale Messfeldstärke	6 kV/mm	
maximale Zyklenzahl	$1 \cdot 10^6$	$5,56 \cdot 10^7$

Tabelle 7.8: Überblick der verwendeten Proben und Zyklierparameter im Kapitel „Bleifreie Piezokeramiken“

gezeigt, wie sie im ersten Zyklus gemessen werden. Die Polungszyklen unterscheiden sich deutlich vom nachfolgenden Verlauf der Hysterese. Insbesondere werden während der ersten Polung Dehnungen zwischen 0,45 % und 0,5 % erreicht. Durch den Zusatz von Kupfer erhöhen sich die Remanenz- und Maximalwerte leicht in allen Hysteresen. Des Weiteren haben Leitfähigkeitsmessungen gezeigt, dass die Leitfähigkeit σ in den Proben mit Kupferzusatz etwa eine Größenordnung geringer ist als in Proben ohne Sinterzusatz. Dies kann bedingt sein durch die Bildung einer Flüssigphase während des Sinterns der BNT-6BT+CuO-Proben, die höheren Widerstand aufweist als der Rest des Materials. Eine Übersicht der Hysteresen beider Kompositionen in verschiedenen Ermüdungsstadien ist in Abbildung (7.29) zu sehen. Für beide Kompositionen zeigt sich die Ermüdung in einer Verschiebung insbesondere der negativen Koerzitivfelder. Dies lässt sich nicht nur in den Polarisationshysteresen erkennen, sondern spiegelt sich auch in einer Verschiebung der Dehnungsminima und Permittivitätsmaxima und in der Verschiebung der Koerzitivfelder der piezoelektrischen Hysteresen wider. Weiterhin kommt es für beide Kompositionen zur Entwicklung einer Asymmetrie der Dehnungshysterese. Die Komposition ohne Kupferzusatz zeigt außerdem einen drastischen Verlust der schaltbaren Polarisation, sowie eine Reduktion der negativen d_{33} -Werte. Es ist

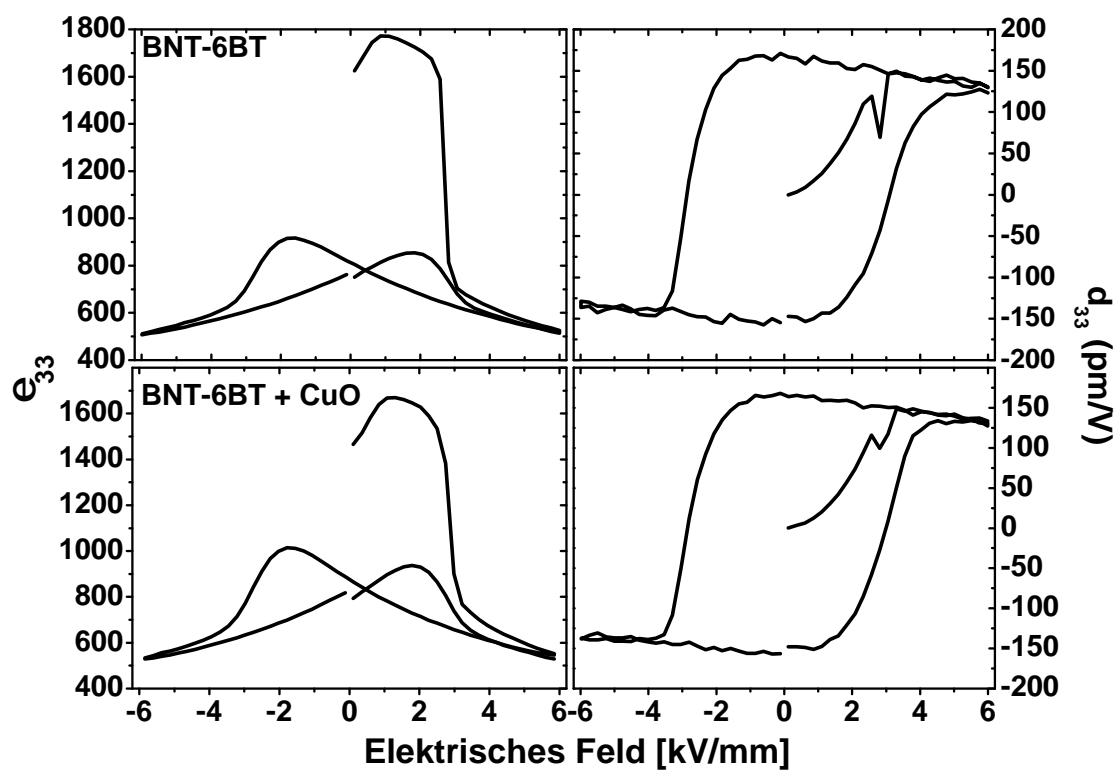
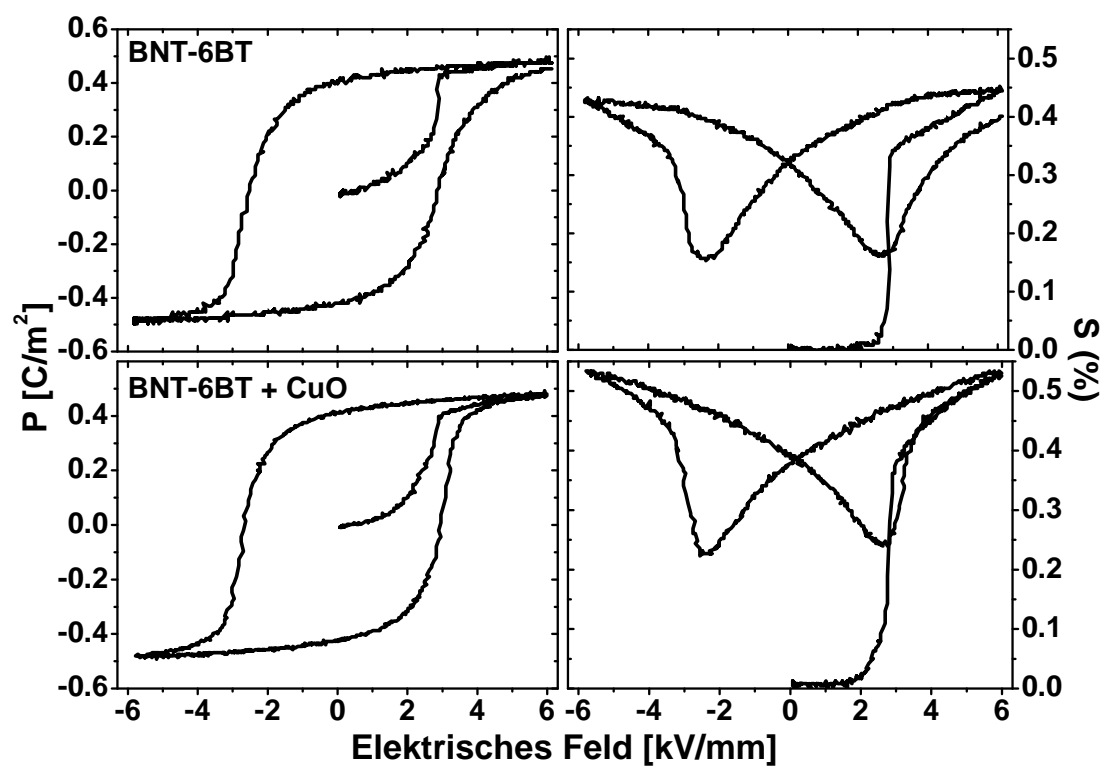


Abbildung 7.28: Groß- und Kleinsignalthysterese von unermüdetem BNT-6BT mit und ohne CuO-Zusatz

deutlich zu erkennen, dass die Proben ohne Kupferzusatz schneller und stärker ermüden als die Zusammensetzung mit Kupferadditiv. Die Entwicklung der Ermüdungsparameter über der Zyklenzahl ist in Abbildung (7.30) dargestellt. Man erkennt, dass die schaltbare Polarisation von BNT-6BT+CuO auch nach 10^6 Zyklen nicht degradiert ist, während für die Proben ohne Kupfer nach dieser Zyklenzahl nur noch 56 % des Ausgangswertes vorhanden sind. Das Offset-Feld E_{bias} weist für beide Zusammensetzungen innerhalb der ersten 1000 Zyklen negative Werte auf und steigt mit zunehmender Zyklenzahl in den positiven Bereich. Auch hier ist die Ausprägung des Offset-Feldes für die reinen BNT-6BT Proben deutlich stärker - nach 10^6 Zyklen liegt das E_{bias} von BNT-6BT bei 214 V/mm, wohingegen es für BNT-6BT+CuO nur 44 V/mm aufweist. Beide Asymmetriefaktoren und die Offset-Polarisation zeigen vergleichbare Degradation. Da aus der Literatur bekannt ist, dass es in BNT-BT-Proben bei erstmaligem Anlegen eines elektrischen Feldes zu Änderungen der Kristallstruktur kommen kann [Dan09], wurden von den hier verwendeten Proben Röntgenspektren im unermüdeten Zustand und nach Belastung durch mehrere bipolare Zyklen aufgenommen. Abbildung (7.31) zeigt die Röntgendaten beider Zusammensetzungen jeweils im frischen Zustand, nach einem Zyklus und nach 100 Zyklen [Ehm10]. Beide Zusammensetzungen zeigen im ungepolten Zustand scharfe $\{111\}_{pc}$ und $\{200\}_{pc}$ Reflexe, die auf eine pseudo-kubische Struktur hinweisen, genauer gesagt handelt es sich um eine rhomboedrische Phase mit nur geringer nicht-kubischer Verzerrung [Jo10a]. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes von 6 kV/mm geht die Zusammensetzung ohne Kupferzusatz in eine tetragonale Symmetrie über, wie aus der Aufspaltung des $\{200\}_{pc}$ Reflexes ersichtlich ist. Durch weitere bipolare Zyklierung ändert sich das Intensitätsverhältnis der $\{111\}_{pc}$ und $\{200\}_{pc}$ Reflexe zueinander, was darauf hindeutet, dass die Symmetrieänderung nach einem bipolaren Zyklus noch nicht abgeschlossen ist. Das Material mit Kupfer zeigt keine Änderung des Intensitätsverhältnisses nach einem und nach 100 bipolaren Zyklen, so dass zu erwarten ist, dass die Kristallstruktur auch schon im ungepolten Zustand tetragonal bzw. orthorhombisch ist und außer einer Texturierung keine weitere Beeinflussung durch das bipolare elektrische Feld stattfindet.

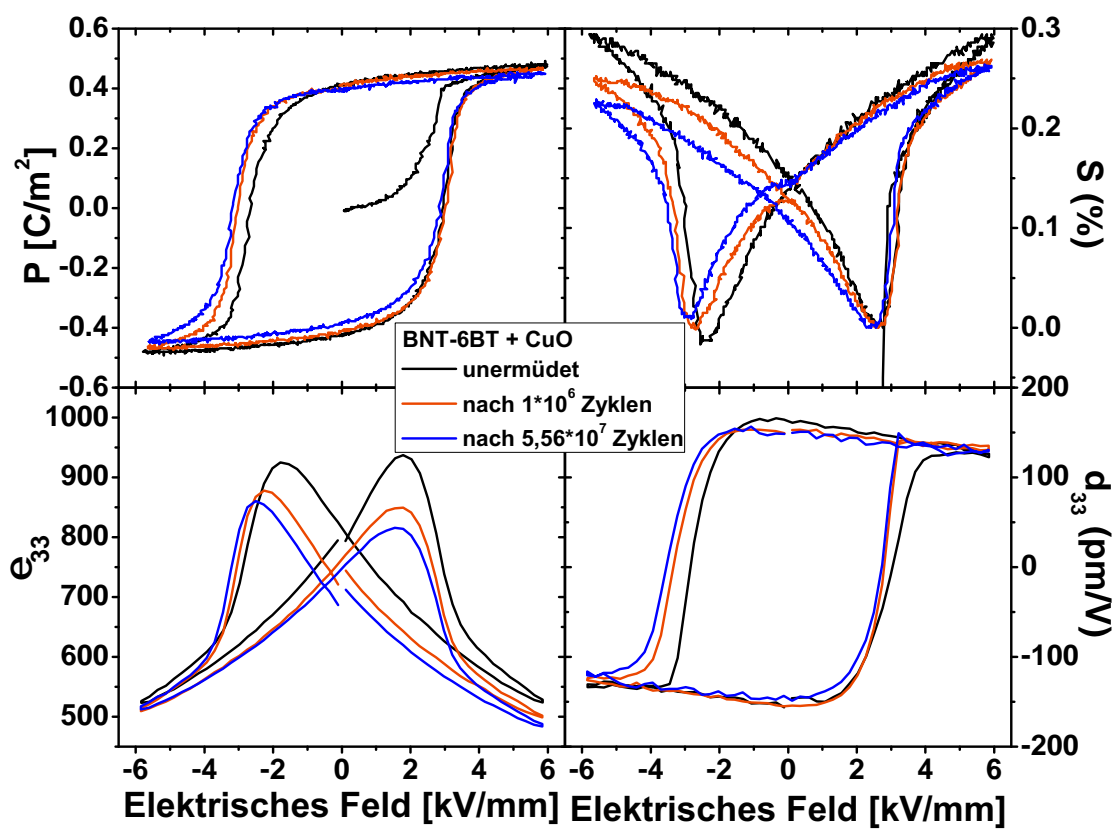
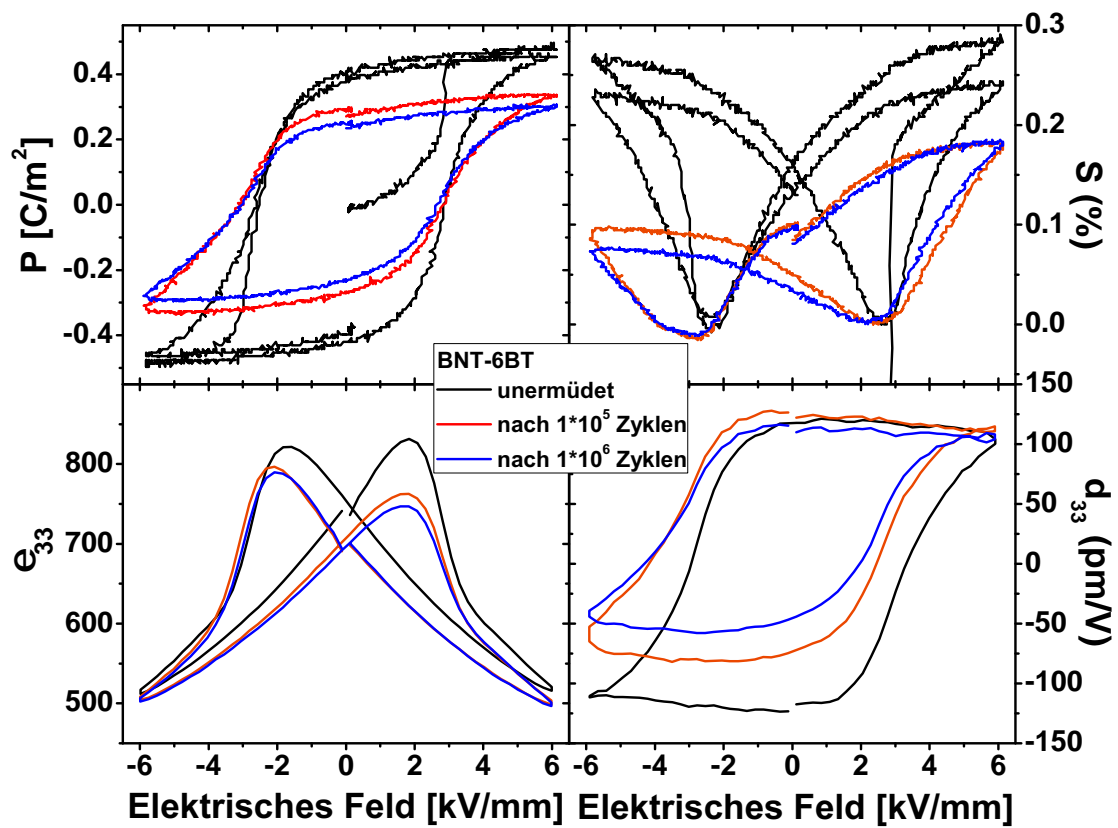


Abbildung 7.29: Unermüdete und unipolar ermüdete Groß- und Kleinsignalhysteresen

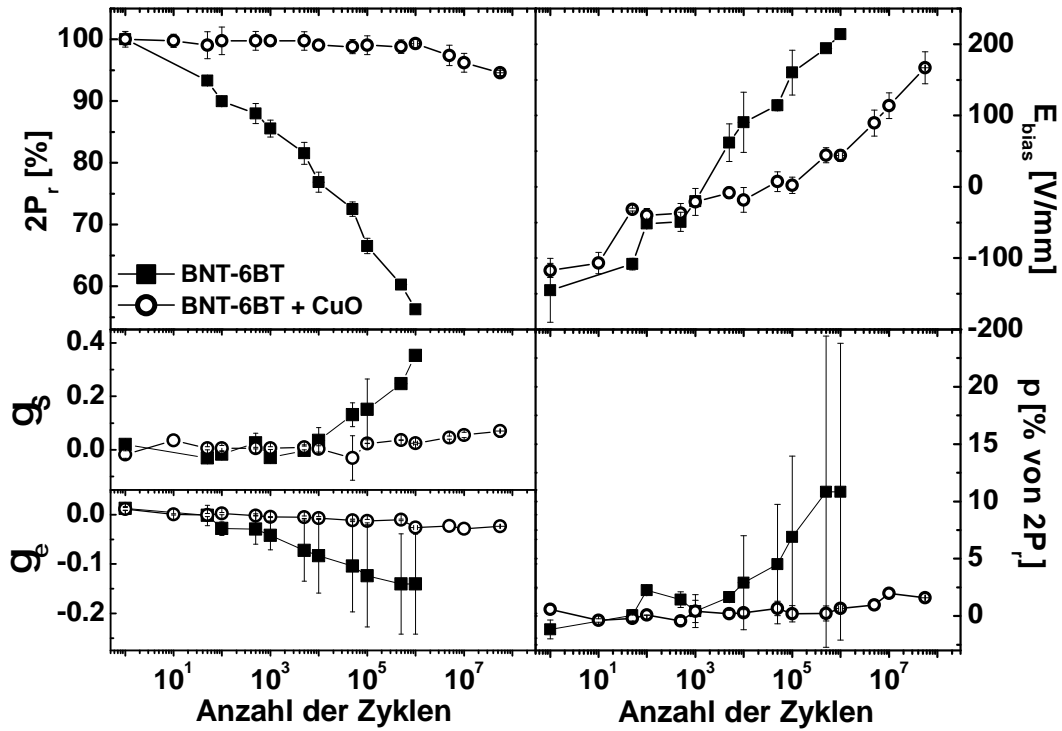


Abbildung 7.30: Entwicklung der schaltbaren Polarisation $2P_r$, des Offset-Feldes E_{bias} , der Asymmetriefaktoren γ_S und γ_ϵ , sowie der Offset-Polarisation π über der Anzahl unipolarer Zyklen

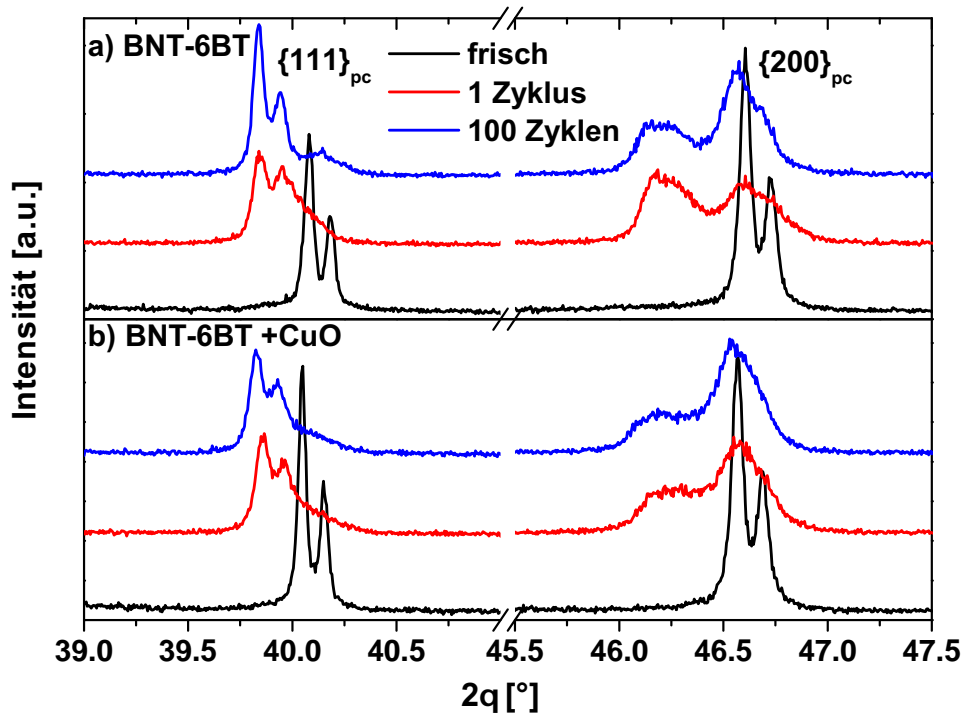


Abbildung 7.31: Röntgenspektren von a) BNT-6BT und b) BNT-6BT + CuO in frischem Zustand, nach einem bipolaren Zyklus und nach 100 bipolaren Zyklen

8 Diskussion

8.1 Bipolare Ermüdung

Die Auswirkungen bipolarer, elektrischer Zyklisierung auf PZT-Massivkeramiken sind in der Literatur eingehend diskutiert. In Kapitel (3.2.1) sind die verschiedenen Modellansätze aufgeführt. Für den Fall dass die Ermüdung nicht durch die Degeneration des Elektrode-Probe Kontakts bedingt ist (z.B. durch strukturelle Veränderung der Probenoberfläche oder Änderung der Nukleationswahrscheinlichkeit), wird die Ermüdung meist durch Agglomeration von Ladungsträgern an geladenen Domänenwänden beschrieben. Eine neuere Studie hat gezeigt, dass es durch bipolare Zyklisierung auch zu Mikrorissbildung innerhalb der Proben kommen kann, durch die sich die lokale Feldverteilung im Probeninneren ändert [Zhu10a]. Beide Mechanismen führen zu einer symmetrischen Degradation der dielektrischen Hysteresen, wie in Abbildung (7.2) zu sehen.

In diesem Abschnitt wird diskutiert, in welchem Maß reversible und irreversible Domänenwandbewegungen durch bipolare Ermüdung beeinträchtigt werden. Wie in Abbildung (7.3) zu sehen, führt bipolare elektrische Zyklisierung zu reduzierter schaltbarer Polarisierung und zu verringerter Permittivität. Diese Degradation kann der Stabilisierung von Domänenwänden durch die Anlagerung von Ladungsträgern zugesprochen werden (siehe Kapitel (3.2.1)). Während des Umschaltprozesses können geladene Domänenwände entstehen, die Ladungsträger in ihrer Umgebung anziehen. Diese agglomerieren an den Wänden und können sukzessive die Beweglichkeit unterdrücken. Da die Hauptladungsträgerart in PZT Sauerstoffleerstellen sind [Ray96; Gui05], geht man davon aus, dass durch diese die Stabilisierung der Domänenwände hervorgerufen wird. Die Agglomeration nimmt sowohl Einfluss auf die reversiblen Domänenwandbewegungen wie Vibration und Verbiegung, als auch auf die irreversiblen Prozesse. Um das Verhältnis zwischen reversiblen und irreversiblen Prozessen und deren Degradation durch die Zyklisierung zu beleuchten, wurde der Quotient $\zeta = \epsilon_{33}/\epsilon_{gs}$ aus differentieller und inkrementeller Permittivität berechnet. Dieser Quotient spiegelt das Verhältnis von reversiblen Beiträgen zur Gesamtheit der Domänenwandbewegungen wieder. Ändert er sich durch die elektrische Belastung, so bedeutet dies, dass die Agglomeration der Ladungsträger unterschiedlichen Einfluss auf reversible und irreversible Domänenwandbewegungen nimmt. Abbildung (8.1) zeigt den Quotienten ζ vor und nach der Ermüdung. In der Diskussion wird dieselbe Einteilung in Bereiche der elektrischen Felder verwendet, wie sie schon in Kapitel (7.1) eingeführt wurde.

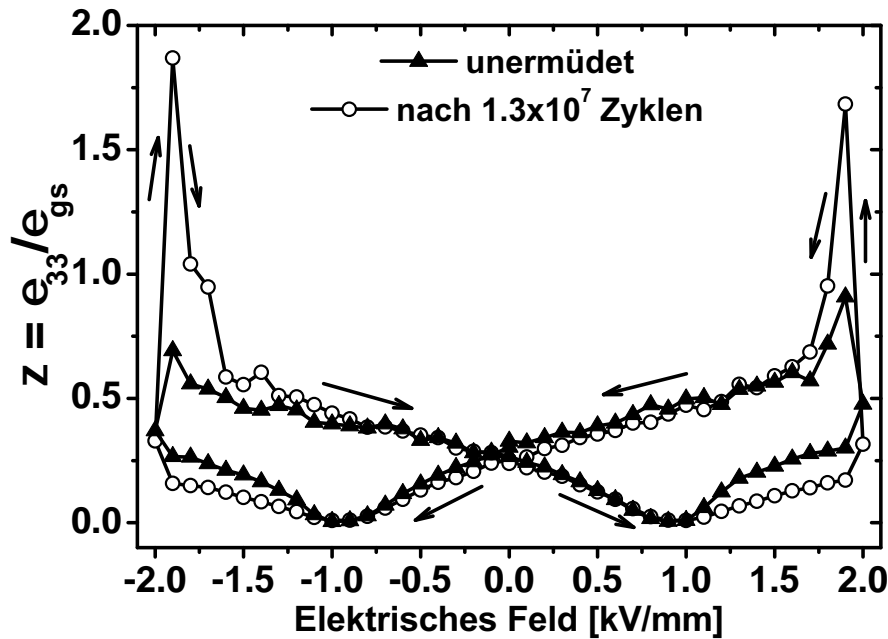


Abbildung 8.1: Quotient ζ von PIC151 vor und nach bipolarer Ermüdung

Region 1: 0,5 kV/mm bis –0,5 kV/mm

Durch die Zyklisierung kommt es generell zur Anlagerung von Ladungsträgern an den Domänenwänden, was die Beweglichkeit der Domänen reduziert. Im hier betrachteten Feldbereich treten nur geringe irreversible Prozesse auf, da das elektrische Feld zu niedrig ist, um das Schalten der Domänen zu induzieren, unabhängig davon ob die Domänen gepinnt sind oder nicht. Gepinnte Domänen tragen jedoch durch Verbiegung und Vibration immer noch zu ϵ_{33} bei. Dieser Beitrag wird geringer, je mehr Ladungsträger sich an der Domänenwand anlagern. Somit kann die leichte Reduktion von ζ der Abnahme des reversiblen Anteils ϵ_{33} zugeschrieben werden.

Region 2: –0,5 kV/mm bis –1,3 kV/mm

In diesem Feldbereich bestimmen die irreversiblen Prozesse das Aussehen von ζ , da sich im Bereich des Koerzitivfeldes die differentielle Permittivität ϵ_{gs} die inkrementellen Werte ϵ_{33} um etwa zwei Größenordnungen übersteigt. Dies führt zur Ausbildung der Minima in ζ im Bereich des Koerzitivfeldes. Durch die Ermüdung kommt es zu einer Verschiebung und Aufweitung der Maxima von ϵ_{gs} (siehe Abbildung (8.2)). In diesem Graph ist die Differenz der differentiellen Permittivitäten vor und nach der Ermüdung aufgetragen. Hierzu wurden die Hysteresen vor und nach der Ermüdung auf den Maximalwert der unermüdeten differentiellen Permittivität normiert und aus diesen die Differenz gebildet. Man erkennt, dass nach der elektrischen Zyklisierung weniger Prozesse bei niedrigen Feldern stattfinden, also im Mittel höhere elektrische Felder angelegt werden müssen, um Domänenwände zu bewegen. Diese Verzögerung des Schaltverhaltens kombiniert mit der Abnahme der reversiblen Prozesse

führt zu einer deutlichen Absenkung von ζ für die ermüdete Probe, nachdem das Maximum in ϵ_{gs} überschritten ist.

Region 3: –1,3 kV/mm bis –2 kV/mm

Die Absenkung von ζ , die sich im vorherigen Feldabschnitt schon abzeichnet, setzt sich auch für höhere Feldstärken fort, bis das Maximalfeld erreicht ist. Wird nun das externe Feld schrittweise reduziert, entsteht in der ermüdeten ζ -Hysterese ein scharfes Maximum, welches Werte >1 aufweist und erst mit fortschreitender Reduktion des externen Feldes wieder verschwindet. Dies erscheint zunächst paradox, da es bedeutet, dass $\epsilon_{33} > \epsilon_{gs} + \epsilon_{33}$. Aber auch dieser Effekt kann auf das verzögerte Schalten der Domänen nach der Ermüdung zurückgeführt werden. Wird das elektrische Feld vom Maximalfeld aus reduziert, so beginnen die Domänen zurückzuschalten. Das hierfür verantwortliche Feld ist das effektive Depolarisationsfeld E_{eff} , das sich aus dem lokalen Depolarisationsfeld E_d und dem externen Feld ergibt: $E_{eff} = E_d + E_{ext}$. Sind die Domänen durch den Ermüdungsprozess gepinnt, führt dies dazu, dass ein höheres effektives Depolarisationsfeld benötigt wird, um das Rückschalten zu induzieren. Zudem ist es möglich, dass sich manche Domänenwände weiterhin in die durch das externe Feld vorgegebene Richtung bewegen, da das Umschalten der Domänen kein instantaner Prozess ist, sondern eine Zeitkonstante aufweist, die vom Grad der Ermüdung abhängt [Lup04; Zhu10a]. Elektrische Ermüdung durch bipolare Zyklierung führt somit nicht direkt zu einer Unterdrückung der Schaltprozesse, sondern vielmehr zu einer Verzögerung. Nach der Ermüdung findet mehr irreversible Domänenwandbewegung bei höheren elektrischen Feldern statt, wohingegen die reversiblen Prozesse keine solche Verzögerung erfahren.

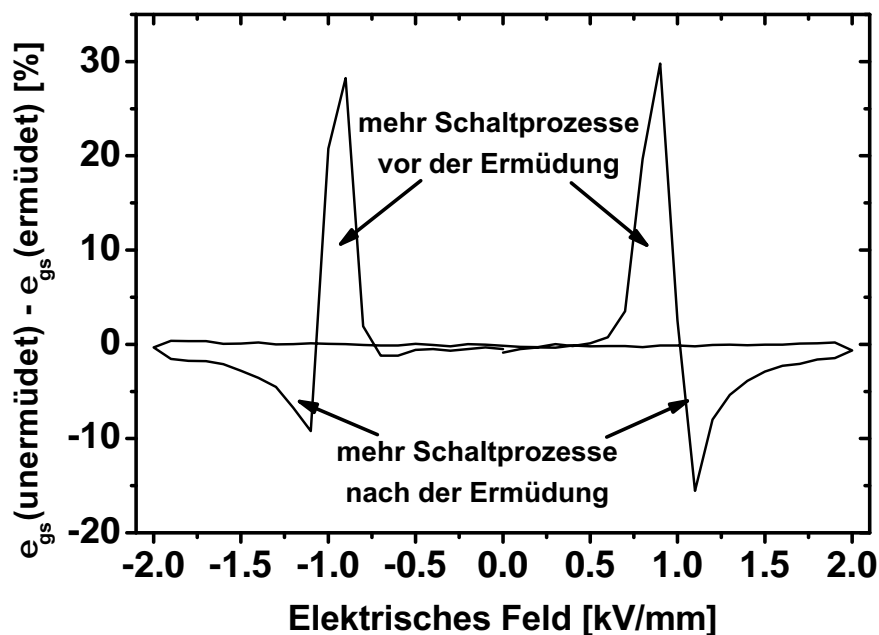


Abbildung 8.2: Differenz der differentiellen Permittivitäten vor und nach der bipolaren Ermüdung

Die grundlegenden Ermüdungscharakteristika, wie sie in Abbildung (7.5) dargestellt sind, werden in der Literatur durch Drift von Ladungsträgern – vornehmlich Sauerstoffleerstellen $V_O^{\bullet\bullet}$ – und deren Agglomeration an Korngrenzen und Defekten erklärt [Bal07b; Bal09]. Eine besondere Charakteristik der unipolaren Ermüdung ist, dass das Offset-Feld dasselbe Vorzeichen aufweist wie das Zyklierfeld. Daher kommt das Zyklierfeld selbst nicht als direkte Ursache für den Aufbau von E_{bias} in Frage. Durch die Zyklierung kommt es zu Änderungen der Domänenstruktur und lokal entstehen unkompenzierte Oberflächenladungen $\sigma^{+/-}$ bzw. Depolarisationsfelder E_d , wie es in Abbildung (8.3) a) schematisch für eine beliebige Domänenstruktur gezeigt ist.

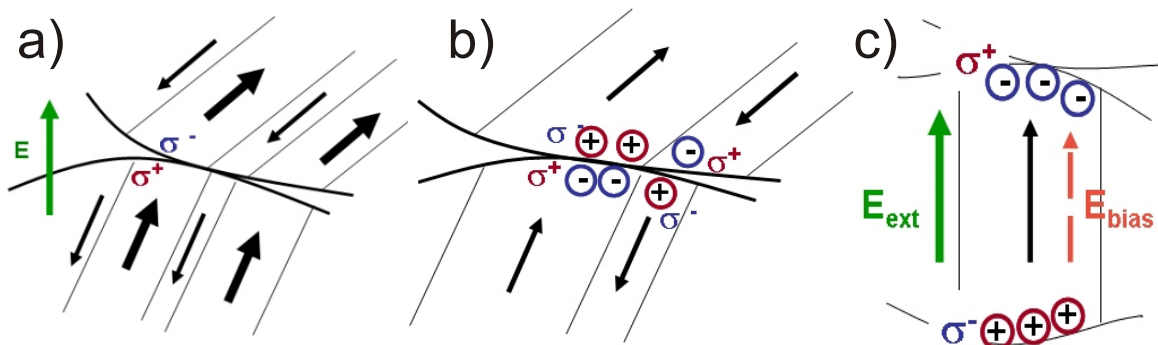


Abbildung 8.3: Schema zur Erläuterung der unipolaren Ermüdung durch Ladungsagglomeration

Das Depolarisationsfeld in einem homogen polarisierten Bereich ist bestimmt durch die Änderung des Polarisationsvektors während eines Zyklus und durch die Permittivität:

$$E_d \cong \frac{\Delta P}{\epsilon_0 \epsilon_{33}} \quad (8.1)$$

Unter dem Einfluss dieses lokalen Depolarisationsfeldes werden die Ladungsträger getrennt und häufen sich an Barrieren wie zum Beispiel Korngrenzen an (siehe Abbildung (8.3) b)). Die Separation von Ladungsträgern verschiedenen Vorzeichens führt somit zum Aufbau von lokalen Offset-Feldern, die sich makroskopisch als E_{bias} messen lassen (siehe Abbildung (8.3) c)) und das gleiche Vorzeichen aufweisen wie das Zyklierfeld. Auch die Asymmetrien der Dehnungs- und Permittivitätshysteresen und die Offset-Polarisation π lassen sich im Rahmen dieses Modells erklären. Da sich alle Degradationserscheinungen auf die Agglomeration von Ladungsträgern zurückführen lassen, welche sich direkt im Aufbau des Offset-Feldes

E_{bias} darstellt, wird in der Diskussion dieses Kapitels vor allem auf die Entwicklung von E_{bias} fokussiert. Des Weiteren sind in mit Akzeptoren dotierten Keramiken die Einflüsse durch lokale Defektdipole nicht auszuschließen und werden daher ebenfalls in die Diskussion eingeschlossen.

Einfluss von Temperatur und Zyklierfeldstärke

Geht man vom oben erwähnten Modell der Ladungsträgerdrift aus, so sollten die Zyklierfeldstärke und die Temperatur während der Zyklierung einen deutlichen Einfluss auf den Verlauf der Ermüdung haben. Die angelegte Feldstärke beeinflusst die maximale Permittivität ϵ_{33} und die maximale Polarisation ΔP , die während der unipolaren Zyklierung erreicht wird. Durch Variation der Temperatur beeinflusst man die Leitfähigkeit und die Polarisierbarkeit des Materials. Die Beweglichkeit von Defekten im Material nimmt mit steigender Temperatur zu, wohingegen die spontane Polarisation abnimmt. Die in einem unipolaren Zyklus erreichbare Polarisation ΔP_{uni} steigt im hier betrachteten Temperaturbereich jedoch an, da es zu erhöhtem Rückschalten bei Feldreduktion kommt (siehe Abbildung (8.4)). Damit erhöhen sich die lokalen depolarisierenden Felder während der Zyklierung. Tabelle (8.1)

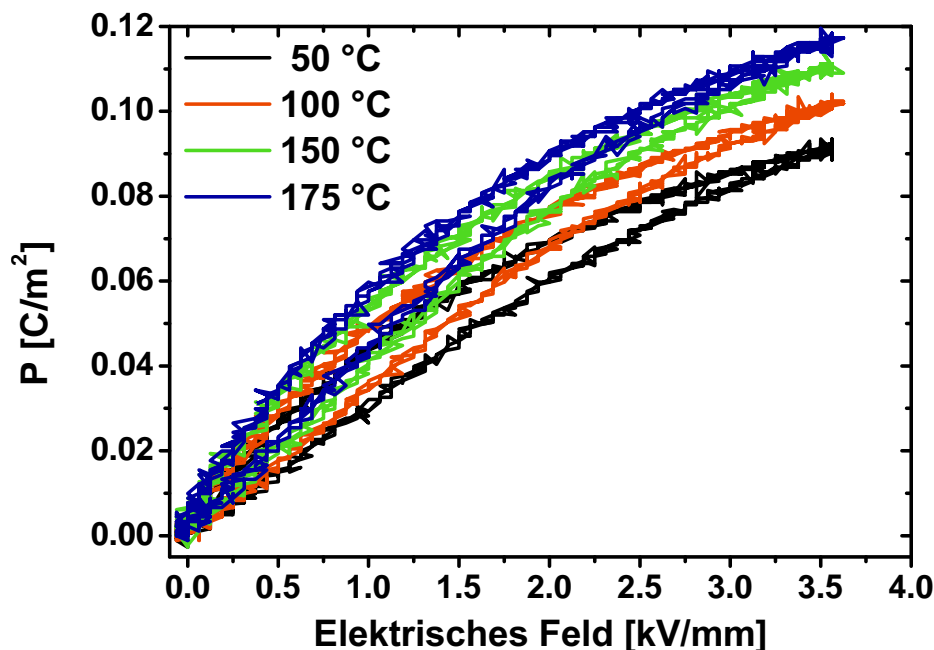


Abbildung 8.4: Unipolare Polarisationshysteresen abhängig von der Temperatur

zeigt die Werte der Leitfähigkeit σ , der maximalen Permittivität und der unipolaren Polarisation, wie sie für verschiedene Temperaturen und Feldstärken gemessen, bzw. aus den Fits der Messwerte berechnet wurden. Hierbei stammen die Werte der Polarisation aus Messun-

gen bei einer Frequenz von $f = 50$ Hz, wie sie auch zur Zyklisierung verwendet wurde. Die Werte der Permittivität hingegen wurden wie in Kapitel (6.3.1) beschrieben aufgenommen.

T [°C]	25	50	100	150	175		
E [kV/mm]	2	2	2	2	2	3	3,5
σ [S/m]	4,27 · 10 ⁻²⁰	4,13 · 10 ⁻¹⁸	6,13 · 10 ⁻¹⁵	1,62 · 10 ⁻¹²	1,65 · 10 ⁻¹¹		
ΔP	0,059	0,065	0,071	0,081	0,086	0,109	0,119
$\epsilon_{33}(E=E_{\max})$	1184	1400	1709	1940	2011	1684	1521

Tabelle 8.1: Leitfähigkeit, unipolare Polarisierung und maximale Permittivität für verschiedene Temperaturen und Feldstärken (Werte, die aus den Messwerten berechnet wurden, sind rot markiert)

Beachtet man zunächst, dass jedes Korn eines Polykristalls eine andere Orientierung der Kristallstruktur zur Richtung des angelegten elektrischen Feldes aufweist, so ist offensichtlich, dass viele Dipole nicht exakt parallel zum Feld ausgerichtet werden können, sondern immer in einem gewissen Winkel zum Feld stehen. In einer tetragonalen Kristallstruktur beträgt dieser Öffnungswinkel um den Vektor des externen Feldes $\theta_{\max} = \arcsin(\sqrt{2/3}) \cong 55^\circ$ [Uch67]. Weist ein Dipol einen größeren Winkel auf, wird er sich durch einen 90° Sprung innerhalb des Öffnungswinkels begeben, insofern nicht andere Zwänge, wie z.B. mechanische Spannungen, ihn davon abhalten. Für unsere Überlegungen ist allerdings nur die z-Komponente der Polarisierung P_z parallel zur Feldrichtung relevant. Diese ergibt sich aus der Winkelverteilung zu [Gen09]:

$$P_z = P_s \frac{3\sqrt{2}}{\pi} \arcsin \sqrt{1/3} = 0,831 P_s \quad (8.2)$$

Hierbei ist P_s der Betrag des Vektors der spontanen Polarisierung.

Das Depolarisationsfeld E_d ist nach Gleichung (8.1) mit der Polarisationsänderung verknüpft. Allerdings gilt hier, dass kein lokales Depolarisationsfeld auftritt, wenn zwei benachbarte Polarisationsvektoren dieselbe z-Komponente aufweisen. Aus dieser Überlegung ergibt sich eine grobe Abschätzung für den Anteil des Depolarisationsfeldes, der nicht durch die benachbarten Dipole abkompensiert wird:

Sind alle Dipole parallel zum elektrischen Feld ausgerichtet so ist $P_z = P_s$, der Vorfaktor in Gleichung (8.2) ist also Eins, und die lokalen Depolarisationsfelder im Inneren der Probe kompensieren sich vollständig. Der äquivalente Vorfaktor α_{angle} zur Beschreibung des unkompensierten Anteils vom E_d ist in diesem Fall Null. Nimmt der Winkel zwischen den Polarisationsvektoren zu, so nimmt P_z ab, bis für einen Winkel von 180° das Depolarisationsfeld maximal wird. Daher kann der Vorfaktor α_{angle} des Depolarisationsfeldes aus der Winkelverteilung in Gleichung (8.2) abgeschätzt werden zu:

$$\alpha_{\text{angle}} = 1 - 0,831 = 0,169 \quad (8.3)$$

Man muss beachten, dass dies nur eine grobe Abschätzung ist, da sich das lokale Depolarisationsfeld nicht nur aus den Beiträgen der nächsten Nachbarn zusammensetzt, sondern von allen Oberflächenladungen innerhalb der Probe mitbestimmt wird [Gen09]. Abhängig von den Randbedingungen wie z.B. dem an den Elektroden vorgegebenen Potential, kommt es sogar zur vollständigen Auslöschung des globalen depolarisierenden Feldes, was es für diesen Fall erschwert, einen Verteilungsfaktor α_{angle} anzugeben.

Um experimentelle Werte anpassen zu können, muss der Faktor α_{angle} modifiziert werden, da er vom tatsächlichen Winkelbereich, in dem die Dipole liegen, bestimmt wird. Dieser Winkelbereich kann in polykristallinen Materialien z.B. durch interne Spannungen zwischen einzelnen Körnern beeinflusst werden. Lässt man Winkel bis 90° zu, so erhält man als Vorfaktor $\alpha_{\text{angle}} = 0,5$. In der Realität wird der Wert von α_{angle} im Bereich zwischen 0,169 und 0,5 liegen. Die treibende Kraft für die Umlagerung der Ladungsträger ist nicht das Depolarisationsfeld alleine, da diesem zusätzlich das externe Feld E_{ext} überlagert ist. Beide Felder weisen unterschiedliches Vorzeichen auf. Daher ergibt sich für das effektive Feld, das auf die Ladungsträger wirkt:

$$E_{\text{eff}} = -\alpha_{\text{angle}} \cdot \frac{\Delta P}{\epsilon_0 \epsilon_{33}} + E_{\text{ext}} \quad (8.4)$$

Für unipolare elektrische Ansteuerung sind alle Variablen dieser Gleichung abhängig vom momentan anliegenden elektrischen Feld. Frühere Studien von Balke et al. haben allerdings gezeigt, dass es keinen Unterschied macht, ob man mit einem unipolaren Feld zyklert oder ein statisches Feld über einen gewissen Zeitraum anlegt, solange die Auftragung über das effektiv anliegende Feld erfolgt [Bal07b]. Unter diesen Vorassetzungen gleicht unser System lokal einem Kondensator, an dessen Platten das Feld $-E_d + E_{\text{ext}}$ anliegt und für die Ladungsträgertrennung sorgt. Der Aufbau des Offset-Feldes E_{bias} sollte daher durch eine Gleichung, die der Maxwell-Wagner Relaxation genügt, beschreibbar sein.

$$E_{\text{bias}} = \left(-\alpha_{\text{angle}} \frac{\Delta P(T, E)}{\epsilon_0 \epsilon_{33}(T, E)} + E_{\text{ext}} \right) \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) \quad (8.5)$$

Der Faktor τ wird hierbei bestimmt durch die Leitfähigkeit σ und die Permittivität ϵ_{33} des Materials bei festgelegter Temperatur und Feldstärke:

$$\tau = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{33}}{\sigma(T)} \quad (8.6)$$

In Abbildung 8.5 sind die Graphen zu Gleichung 8.5 für a) verschiedene Temperaturen, b) variierende externe Feldstärke und c) unterschiedlichen Faktor α_{angle} gezeigt. Die hierzu verwendeten Werte der Variablen sind in Tabelle (8.1) zu finden. In Graph a) ist der Einfluss der Temperatur auf die Dynamik des Offset-Feldes deutlich zu erkennen. Da die charakteristische Zeit direkt an die Leitfähigkeit σ gekoppelt ist, erfolgt der steile Anstieg der Kurven mit

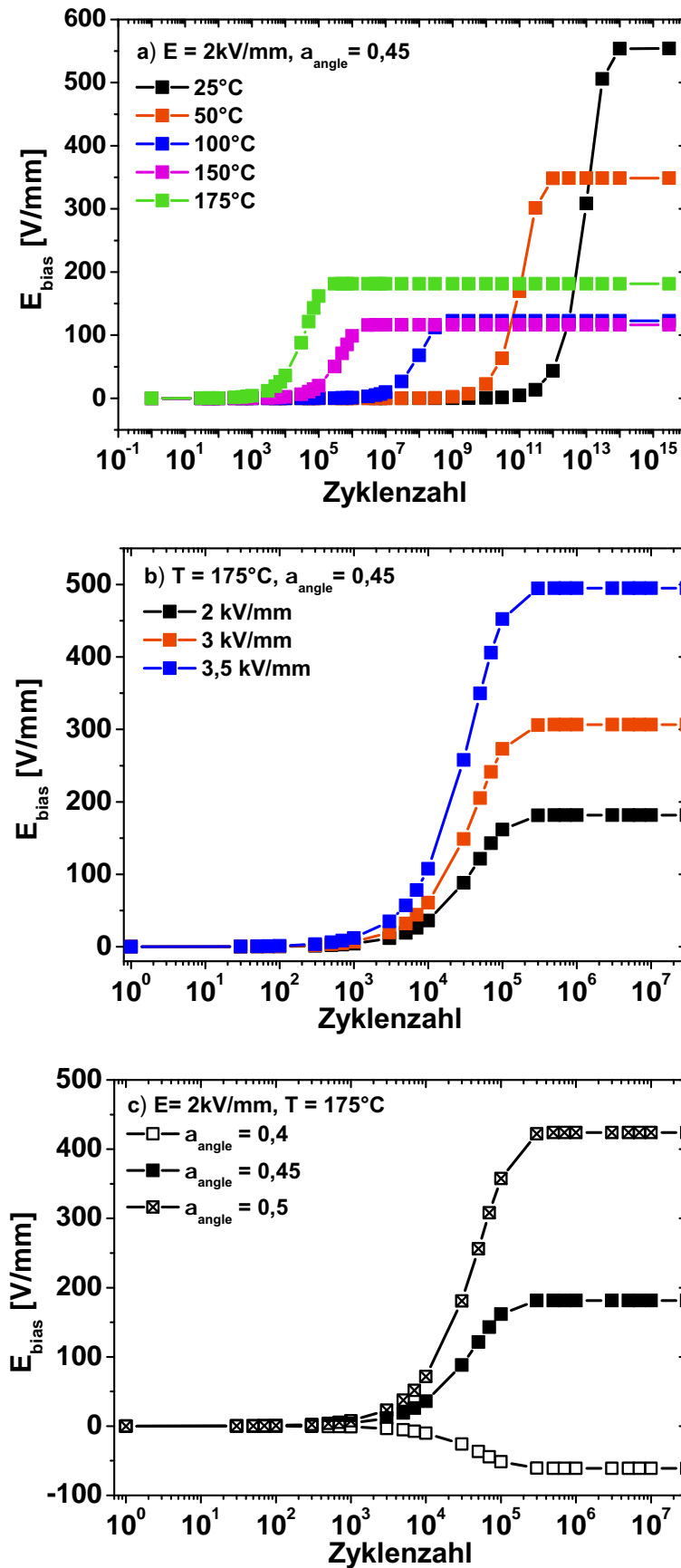


Abbildung 8.5: Graphische Darstellung der Entwicklung des Offset-Feldes nach Gleichung (8.5) für a) verschiedene Temperaturen, b) verschiedene Zykliefeldstärken und c) verschiedene Faktoren α_{angle}

zunehmender Temperatur – und damit auch zunehmender Leitfähigkeit – zu immer kleineren Zeiten. Außerdem weist das maximal erreichbare Offset-Feld ein Minimum bei etwa 100 °C–150 °C auf, um für höhere Temperaturen wieder anzusteigen. Dies lässt sich dadurch begründen, dass sowohl die maximale Polarisierung als auch die Permittivität mit steigender Temperatur zunehmen. Allerdings beginnt die Permittivität im hier betrachteten Temperaturbereich schon zu sättigen, wohingegen die Polarisierung noch weiter zunimmt. Dies führt zum erneuten Anstieg des maximal erreichbaren Offset-Feldes bei etwa 150 °C–175 °C.

In Abbildung (8.5) b) erhöht sich der Zuwachs des maximalen Offset-Feldes mit steigendem externem Feld. Das externe Feld und das Depolarisationsfeld weisen unterschiedliche Vorzeichen auf und das Verhalten des Offset-Feldes wird durch die Überlagerung beider Felder bestimmt. Im hier betrachteten Feldbereich, nimmt das Depolarisationsfeld E_d stärker zu als das Zyklierfeld und bestimmt daher den Zuwachs des Offset-Feldes.

In Graph (8.5c)) erkennt man den Einfluss, den die Wahl des Vorfaktors α_{angle} auf den Verlauf des Offset-Feldes hat. Je kleiner der Vorfaktor und damit der Winkelbereich, in welchem der Polarisationsvektor liegen darf, gewählt wird, umso geringer wird das maximal erreichbare Offset-Feld, bis es schließlich sogar negative Werte annimmt. Je kleiner der Vorfaktor ist, desto stärker wird das Depolarisationsfeld durch die Dipole in benachbarten Körnern kompensiert und das resultierende E_d nimmt ab. Dies bedeutet, dass das externe Feld lokal größer werden kann als der Betrag des Depolarisationsfeldes und sich somit die Driftrichtung der Ladungsträger in der Probe umkehrt.

Vergleicht man diese Erwartungswerte mit den Ergebnissen der Experimente in Abbildung (7.6) und (7.12), so lassen sich die experimentellen und die berechneten Werte nicht miteinander in Deckung bringen. Dies rührt daher, dass in einem polykristallinen Material die lokal vorherrschenden Felder stark variieren können. Zhukov et al. untersuchten das zeitabhängige Schaltverhalten der Polarisierung durch Anlegen eines DC-Pulses verschiedener Feldstärken für Zeiten zwischen 10^{-6} s bis 10^6 s und fanden schon in unermüdeten PIC-Proben eine breite, gaußförmige Verteilung der charakteristischen Schaltzeiten und damit auch der lokalen Schaltfelder [Zhu10c]. Da das lokal vorherrschende elektrische Feld bestimmt, wie stark sich das lokale Offset-Feld ausbildet, ist eine ähnliche Verteilung für die Entwicklung von E_{bias} zu erwarten. Obwohl sich die experimentellen Daten nicht direkt aus Gleichung (8.5) ergeben, lassen sich aus den Graphen in Abbildung (8.5) einige Ableitungen treffen.

Durch Erhöhung der Temperatur kommt es zum schnelleren Anstieg von E_{bias} (Abbildung (8.5) a)). Die Wendepunkte der einzelnen Graphen sind bei immer niedrigeren Zyklenzahlen zu finden, die Steigung im Wendepunkt skaliert mit der Temperatur. Betrachtet man z.B. nur den Ausschnitt des Graphen (8.5) a) von 10^5 – 10^8 Zyklen, so erkennt man, dass abhängig von der Temperatur die Graphen sehr unterschiedliche Steigungen in diesem Bereich aufweisen. Während für niedrige Temperaturen von 25 °C und 50 °C die Entwicklung des Offset-Feldes noch nicht begonnen hat und die Steigungen dementsprechend niedrig sind, weisen die Gra-

phen für $T=100\text{ °C}$ und $T=150\text{ °C}$ deutlich höhere Steigungen auf, da sie in diesem Zyklusbereich ihre Wendepunkte besitzen. Für 175 °C wurde der Wendepunkt schon früher passiert und die Probe befindet sich bereits in Sättigung, so dass die Steigung Null ist.

Vergleicht man diesen Ausschnitt mit der experimentell beobachteten Entwicklung des Offset-Feldes in Abbildung (7.6), so erkennt man einen ähnlichen Verlauf, wenn auch über deutlich mehr Dekaden der Zyklenzahlen gestreckt. Für niedrige und hohe Temperaturen ist die Steigung gering, während der Graph der 100 °C -Zyklisierung die größte Steigung aufweist. Eine Überschneidung der Graphen niedrigerer Temperatur mit den Verläufen bei hohen Temperaturen konnte im Rahmen der maximalen Zyklierzeit nicht beobachtet werden. Durch lineare Approximation der Graphen für 100 °C und 175 °C ergibt sich der ungefähre Schnittpunkt der Kurven zu $7 \cdot 10^8$ Zyklen.

Abbildung (8.5) b) zeigt einen nicht-linearen Anstieg des maximalen Offset-Feldes mit dem angelegten Zyklierfeld. Durch Erhöhung des externen Feldes kommt es zum Anwachsen der Polarisation und zur Abnahme der Permittivität. Diese Effekte tragen beide zur Erhöhung des Depolarisationsfeldes E_d bei, welches für die hier betrachteten Zyklierfelder stärker ansteigt als das Zyklierfeld selbst. Da sowohl die Abnahme der Permittivität als auch der Zuwachs der Polarisation mit steigender Feldstärke immer geringer ausfällt, ist zu erwarten, dass auch das maximal erreichbare E_{bias} mit zunehmender Zyklierfeldstärke immer weniger anwächst. Dieser Effekt ist in den experimentellen Resultaten (siehe Abbildung (7.12)) zu erkennen. Während E_{bias} bei einer Zyklierung mit $E_{ext} = 3\text{ kV/mm}$ deutlich schneller anwächst als bei einer Zyklierung mit $E_{ext} = 2\text{ kV/mm}$, zeigen die Offset-Felder der Zyklierungen bei 3 kV/mm und $3,5\text{ kV/mm}$ bereits einen vergleichbaren Verlauf. Die prinzipielle Entwicklung der Offset-Felder E_{bias} lässt sich daher mit Hilfe von Gleichung (8.5) beschreiben. Um die experimentell gewonnenen Daten jedoch genauer modellieren zu können, müssen viele verschiedene Effekte – z.B. die Verteilung der lokalen Felder und der Einfluss der Ermüdung auf die verwendeten Variablen ΔP und ϵ_{33} – mit in Betracht gezogen und angemessen mathematisch beschrieben werden.

Die Agglomeration von Ladungsträgern und der damit verbundene Aufbau eines Offset-Feldes führt zu einer guten qualitativen Beschreibung der unipolaren Ermüdungserscheinungen [Bal07b]. Allerdings ist anzunehmen, dass das Offset-Feld nicht nur durch die veränderte lokale Feldsituation bedingt ist, sondern dass die Ladungsagglomerate selbst auch Einfluss auf die Domänenwandbeweglichkeit nehmen. So können die Ladungsträger während des Umschaltprozesses als Hindernisse für die irreversible Domänenwandbewegung dienen oder die reversible Beweglichkeit unter kleinen Feldstärken unterdrücken. Um abschätzen zu können, ob die elektrische Zyklierung verstärkt die reversiblen oder die irreversiblen Prozesse beeinflusst, müssen beide separiert werden. Der Anteil der reversiblen Domänenwandbewegung an den Gesamtprozessen wird durch den Quotienten $\zeta = \epsilon_{33} / \epsilon_{gs}$ ausgedrückt (siehe Abschnitt (6.4.3)).

Für die drei Temperatur-Feld Kombinationen sind diese Relationen in den Abbildungen (8.6) I-III a) gezeigt. Die Degradation, die durch die unipolare Zyklierung hervorgerufen wird, ist nicht so stark ausgeprägt, wie man es von der bipolaren Ermüdung kennt. Daher fallen auch die Änderungen in ζ geringer aus. In allen Graphen zeigt sich eine leichte Absenkung von ζ im Feldbereich zwischen -1 kV/mm und -2 kV/mm . Dieser Effekt ist von der bipolaren Ermüdung in Abschnitt (8.1) bekannt und kann für die Zyklierungen bei 2 kV/mm der Zunahme der irreversiblen Prozesse in diesem Feldbereich zugeschrieben werden. Für die Zyklierung mit 3 kV/mm zeigt sich außerdem eine Abnahme der reversiblen Prozesse sichtbar in ϵ_{33} in Abbildung (7.16) II b), die zu diesem Effekt beiträgt. Der zugehörige ζ -Graph zeigt nicht nur eine Verschiebung der Hysterese auf der negativen Feldseite sondern ebenso auf der positiven Feldseite im Bereich von 1 kV/mm bis 2 kV/mm (siehe Abbildung (8.6) III a)).

Diese Effekte können allerdings nicht alleine durch den Aufbau eines internen Feldes erklärt werden, da es hierdurch lediglich zu einer Verschiebung der Hysterese entlang der Feldachse kommen dürfte. Dies ist in den Abbildungen (8.6) I-III b) verdeutlicht, welche die Differenz der differentiellen Permittivität vor und nach der Ermüdung zeigen. Hierzu wurden die Permittivitäten auf den Maximalwert der unermüdeten differentiellen Permittivität normiert und aus den genormten Werten die Differenz gebildet. Erhält man in diesen Graphen positive Werte, so weist die Probe in dem entsprechenden Feldbereich vor der Ermüdung mehr Domänenwandbewegungen auf, sind die Werte negativ, so ist der Beitrag der Domänen nach der Ermüdung größer.

Die Zyklierung bei Raumtemperatur (Abbildung (8.6) I b)) ergibt nur geringe Änderungen in ϵ_{gs} , die sich in einer leichten Verschiebung der gesamten Hysterese zu negativen Feldern hin äußern. Durch Erhöhung des Zyklierfeldes und/oder der Temperatur verstärkt sich diese Verschiebung. Der Feldbereich, in dem sich die Domänenwandbewegungen durch die Ermüdung verstärken bzw. abschwächen, verbreitert sich sowohl für positive als auch für negative Feldstärken. Wie schon in Abschnitt (7.2.1) beschrieben, zeigt sich für Zyklierungen bei niedrigen Temperaturen vor allem eine Verschiebung des negativen Koerzitivfeldes, während sich für höhere Temperaturen auch eine deutliche Verschiebung des positiven Koerzitivfeldes ausbildet. In den Graphen (8.6) II b) und (8.6) III b) erkennt man deutlich, dass diese Verschiebung nicht nur den Bereich des Koerzitivfeldes betrifft, sondern dass die Ermüdung in einem weiten Feldbereich die Bewegung der Domänenwände beeinflusst. Ein weiteres charakteristisches Merkmal ist die Ausprägung von scharfen Maxima mit Werten >1 , nach Erreichen des maximalen Messfeldes. Diese Maxima finden sich in allen Graphen außer für die Messung nach 1000 Zyklen bei Raumtemperatur. Wie auch schon in Abschnitt (8.1) erläutert, kann die Entstehung dieser Maxima einem verzögerten Rückschalten der Domänen nach Reduktion des elektrischen Feldes zugesprochen werden. Erst wenn das effektive Depolarisationsfeld $E_{\text{eff}} = -E_d + E_{\text{ext}}$ groß genug ist, können irreversible Rückschaltprozesse stattfinden. Dass sich nach 1000 Zyklen bei Raumtemperatur diese charakteristischen Maxima

noch nicht ausgebildet haben, weist darauf hin, dass es hier keine signifikante Behinderung der Domänenwandbewegung gibt. Diese stellt sich erst mit fortschreitender Zyklisierung ein. Um die oben beschriebene Degradation durch die unipolare Zyklisierung zu erklären, müssen zwei Effekte in Betracht gezogen werden:

Änderung der Nukleationswahrscheinlichkeiten

Wie schon in Abschnitt (2.3.4) dargelegt, sind die Nukleation und das Wachstum von Domänenkeimen essentiell für den Prozess der Polarisationsumkehr und hängen unter anderem von der lokal vorherrschenden elektrischen Feldstärke ab. Je geringer das lokale Feld ist, umso weniger Keime erfüllen die Voraussetzungen, die zum Wachstum einer neuen Domäne erfüllt sein müssen und der Umpolungsprozess wird erschwert.

Durch die unipolare Zyklisierung kommt es zur Separation und Agglomeration von Ladungsträgern. Wird ein elektrisches Feld entgegen der Polungsrichtung angelegt, so werden nach Balke et al. leichter neue Domänen nukleiert, insofern die geladenen Domänenwände der neuen Domänen das umgekehrte Vorzeichen zu den nahe des Nukleationsortes angesammelten Ladungsträgern haben [Bal06a]. Dieser Effekt führt zur Ausprägung der Asymmetrie in der Permittivitätshysterese. Geht man davon aus, dass die Umschaltdynamik durch die Zeitkonstante des Domänenwachstums begrenzt wird, so spielt die Änderung Nukleationswahrscheinlichkeit nur eine untergeordnete Rolle. Bestimmt hingegen die Nukleationswahrscheinlichkeit die Umschaltdynamik, so müsste der Umschaltprozess nach Balke et al. entgegen der Zyklerrichtung erleichtert und parallel zur Zyklerrichtung erschwert werden. Die Abbildungen (8.6) I a) - III a) zeigen allerdings, dass das Gegenteil der Fall ist. Nach der Ermüdung durch ein positives elektrisches Feld werden höhere negative Felder benötigt, um den Umschaltprozess einzuleiten. Die Änderung der Nukleationswahrscheinlichkeit allein kann daher die beobachteten Effekte nicht erklären.

Domänenklemmung

Während der elektrischen Zyklisierung entstehen durch die Domänenwandbewegungen immer wieder nicht kompensierte lokale Felder z.B. an Korngrenzen, da sich hier die benachbarten Dipole nicht vollständig kompensieren. In diesen Bereichen kommt es zur Anlagerung von Ladungsträgern, welche die depolarisierenden Felder kompensieren und es entsteht das global messbare Offset-Feld E_{bias} (siehe Abbildung (8.3)). Lokal bedeutet dies, dass sich die Ausprägung der Potentialminima ändert, welche die Beweglichkeit der Domänenwände beeinflussen. Des Weiteren wird die Beweglichkeit der Domänenwände durch mechanische Spannungen zwischen Körnern oder durch Inhomogenitäten im Material beeinflusst. Daher verbleiben manche Domänenwände, die durch die Anhäufung von Ladungsträgern gepinnt wurden, auch nach Beendigung der Zyklisierung in ihrem Potentialminimum. Andere Domänenwände können die Potentialmulde wieder verlassen. Die agglomerierten Ladungsträger

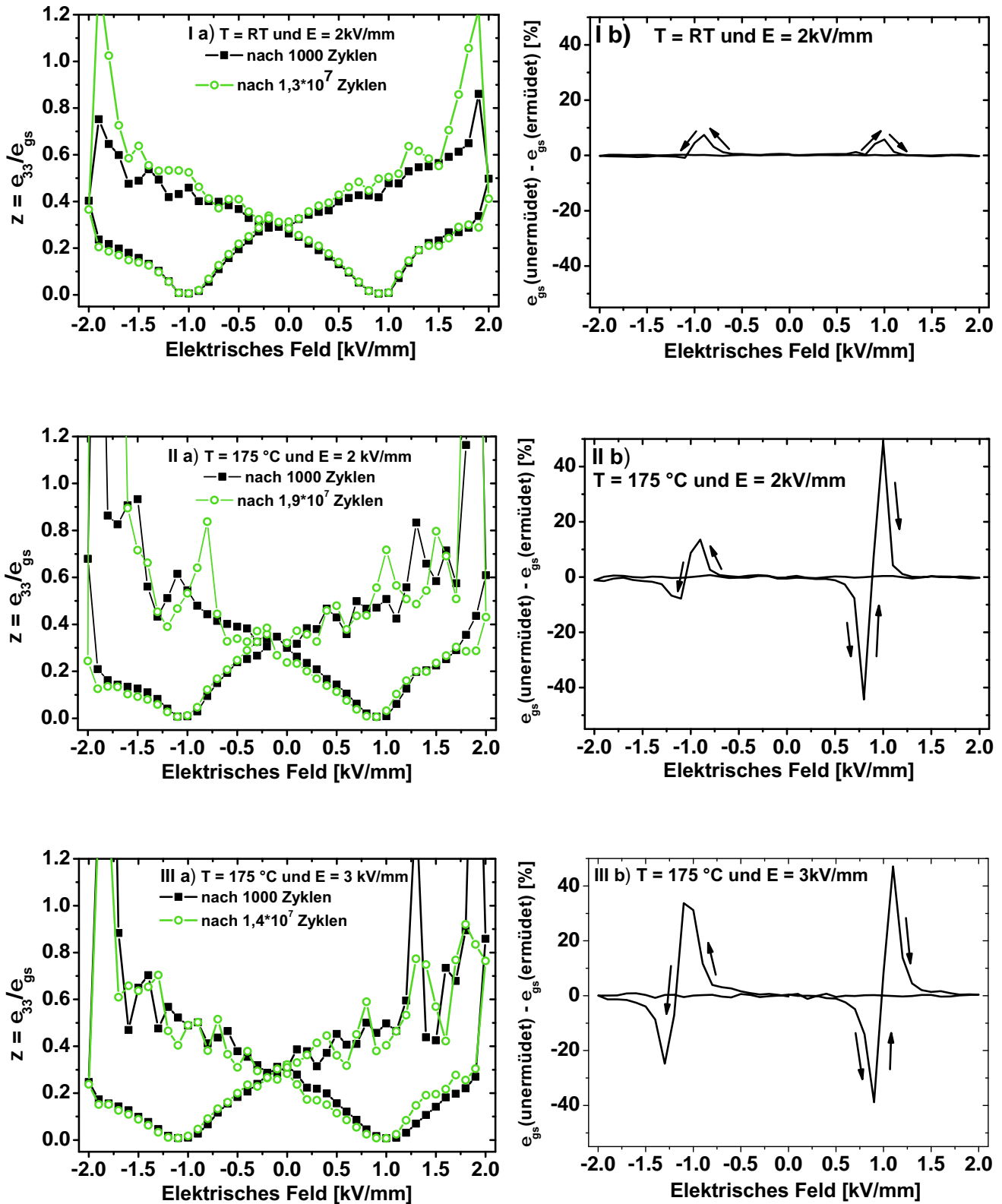


Abbildung 8.6: Einfluss der unipolaren Zyklierung auf PIC151 bei I) $E=2\text{ kV/mm}$ und Raumtemperatur, II) $E=2\text{ kV/mm}$ und $T=175\text{ °C}$, III) $E=3\text{ kV/mm}$ und $T=175\text{ °C}$, mit jeweils a) dem Quotienten ζ und b) den zugehörigen Differenzen der normierten differentiellen Permittivitäten vor und nach der Ermüdung

wirken jedoch noch als Hindernis für die Wandbewegung bei erneutem Anlegen eines elektrischen Feldes. Wird ein der Polarisationsrichtung entgegengesetztes Feld angelegt, so werden die Domänen durch die Ladungsagglomerate behindert, und die Polarisation kann sich nur verzögert entwickeln. Gleichzeitig führt das externe elektrische Feld zu einer Umverteilung der Ladungsträger, so dass während der Messung der Hysterese die Klemmung der Domänen gemildert wird. Nach Zyklisierung bei niedrigen Temperaturen und Feldern war bereits im zweiten Halbzyklus der Messung keine Änderung des Koerzitivfeldes E_c^+ im Vergleich mit einer unermüdeten Probe zu erkennen. Wurde die Zyklisierung jedoch bei hohen Temperaturen und Feldern durchgeführt, so waren die Ladungsansammlungen stabil genug, um auch im zweiten Halbzyklus die Bewegung der Domänenwände zu behindern (siehe Abbildung (7.12)). Aus dem Offset-Feld lässt sich der Klemmdruck abschätzen, der auf die Domänenwände wirkt [Gen08]. Unter der Annahme einer Domänenstruktur wie sie in Abbildung (3.3) gezeigt ist, ergibt sich der Druck auf eine Domänenwand zu:

$$p_{Klemm} = 2E_{bias} \cdot P_s / \alpha_{angle} \quad (8.7)$$

Hierbei ist P_s die spontane Polarisation bei Raumtemperatur, die hier mit $P_s \cong 0,45 \text{ C/m}^2$ angenommen wird. Der Faktor α_{angle} wird mit einbezogen, um den Einfluss der Nachbarkörner auf das Depolarisationsfeld zu berücksichtigen, das für die Entstehung des Offset-Feldes verantwortlich ist. Durch diese Abschätzung erhält man Werte im Bereich von $1\text{--}3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Eine Auflistung der Klemmdrücke abhängig von Temperatur und Zyklierfeld findet sich in Tabelle (8.2). Auch auf struktureller Ebene lässt sich die Klemmung der Domänenstruktur nachwei-

T [°C]	25	50	100	175		
E [kV/mm]	2	2	2	2	3	3,5 (nach $7 \cdot 10^5$ Zyklen)
p_{Klemm} [MPa]	0,12	0,10	0,16	0,18	0,25	0,20

Tabelle 8.2: Klemmdruck auf eine Domänenwand induziert durch das Offset-Feld nach etwa 10^8 unipolaren Zyklen für $\alpha_{angle}=0,45$

sen. Abbildung (8.7) a) zeigt eine Transmissions-Elektronen-Mikroskopie-Aufnahme (TEM) einer unermüdeten PIC151-Probe aufgenommen im Hellfeld-Modus. Man erkennt deutlich die lamellare Struktur der Domänen, die keinen weiteren Kontrast innerhalb der Mikrodomänen aufweist. Durch Fokussierung des Elektronenstrahls war es möglich, die lamellaren Domänen in eine Struktur aus Mikro- und Nanodomänen umzuwandeln. Die Domänenkonfiguration ist somit in der unermüdeten Probe sehr beweglich und reagiert leicht auf Störungen von außen. Durch unipolare elektrische Zyklisierung wandelt sich die geordnete lamellare Domänenkonfiguration in eine eher ungeordnete Struktur, wie in Abbildung (8.7) b) zu sehen ist. Diese Hellfeld-Aufnahme wurde an einer PIC151 Probe gemacht, die unipolar für $1,6 \cdot 10^7$ Zyklen bei 50 Hz und 2 kV/mm zyklisiert worden war. Innerhalb eines Korns

sind Domänen unterschiedlicher Orientierung vorhanden, und innerhalb der Hauptdomänen erkennt man eine Unterstruktur von Nanodomänen. Unter einem fokussierten Elektronenstrahl ist diese Domänenkonfiguration deutlich stabiler, was die These der Domänenwandklemmung in unipolar ermüdeten Proben unterstützt [Sch10]. Ein weiterer Aspekt, der

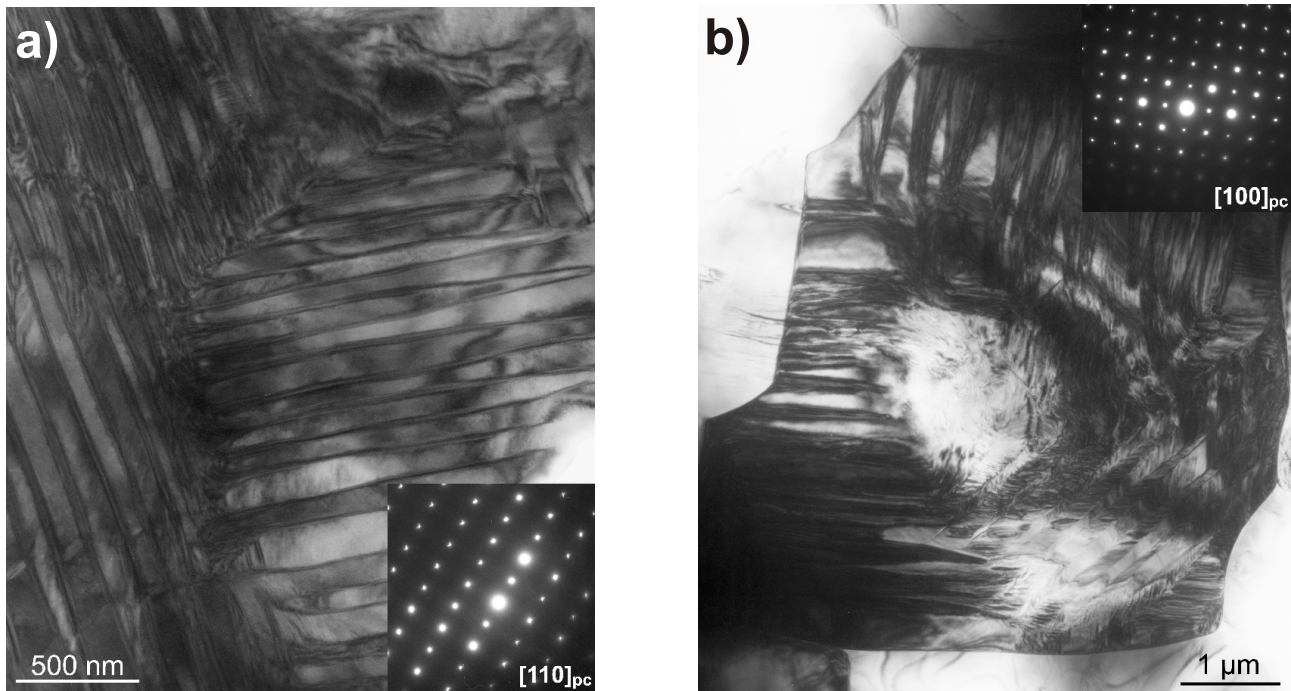


Abbildung 8.7: Hellfeld-TEM Aufnahmen von PIC151 a) in frischem Zustand, b) nach $1,6 \cdot 10^7$ unipolaren Zyklen bei Raumtemperatur [Sch10]

zur unipolaren Ermüdung beitragen kann, ist die Ausbildung von mechanischen Defekten wie z.B. Rissen durch die elektrische Zyklierung. Diesem Mechanismus wurde im Bild der unipolaren Ermüdung bisher wenig Beachtung geschenkt, da es im Gegensatz zur bipolaren Ermüdung nicht zur offensichtlichen Ausbildung von Rissen und Defekten kommt. Abbildung (8.8) zeigt eine TEM-Aufnahme einer mit $9 \cdot 10^7$ Zyklen unipolar ermüdeten PIC151-Probe. Man erkennt deutlich, dass sich hier über mehrere Körner hinweg ein Riss ausgebildet hat. Da die Präparation von TEM-Proben aus den ermüdeten Keramiken mit mechanischer Belastung verbunden ist, ist es unklar, ob die Risse im gleichen Maße schon direkt nach der Ermüdung vorhanden waren oder durch die TEM-Präparation verstärkt wurden. Da solche mechanischen Schädigungen in unermüdeten Proben nicht gefunden werden konnte, lässt die Rissbildung auf jeden Fall auf eine Aufweichung der Mikrostruktur durch die elektrische Zyklierung schließen. Die Bildung von Poren und Rissen bzw. die Veränderung der Abmessung von bereits vorhandenen mechanischen Defekten, führt zu Änderungen der lokalen Feldverteilung und kann somit zur elektrischen Ermüdung beitragen [Zhu10a; Zhu10b].

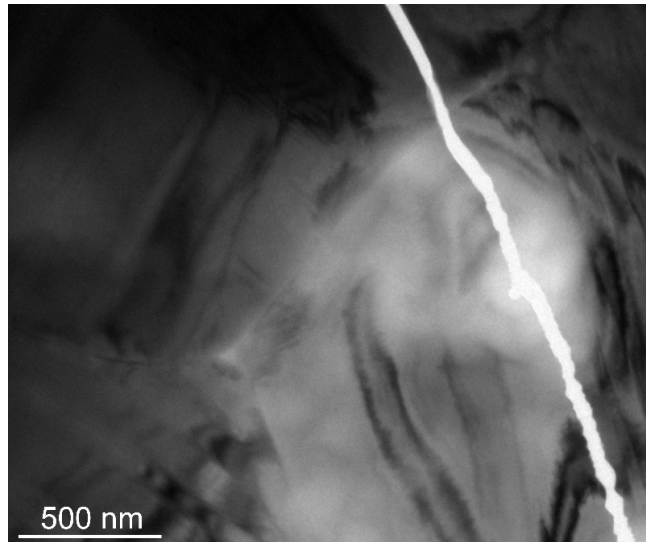


Abbildung 8.8: TEM Aufnahme eines Risses in einer unipolar ermüdeten Probe nach $9 \cdot 10^7$ Zyklen [Sch10]

Einfluss der Dotierung

Ausgehend vom Modell der Ladungsträgertrennung, wurde das Ermüdungsverhalten von mit Eisen und Lanthan dotierten PZT-Proben untersucht. Bei gleich bleibendem Lanthan-Gehalt und verschiedenen Eisen-Konzentrationen ist eine deutliche Veränderung der Defektchemie zu erwarten. Mittels EPR Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass es in diesen Materialien zur Bildung von $\text{Fe-V}_0^{\bullet\bullet}$ Defektassoziaten kommt, wie es von rein Akzeptor-dotierten Proben bekannt ist. Dieser Mechanismus wird favorisiert, obwohl theoretisch auch eine direkte Kompensation der Sauerstoffleerstellen durch Bildung von Bleileerstellen erreicht werden könnte [Erd07; Erd08]. Trotz der Bildung von Defektdipolen zeigen die Proben die „weichen“ Charakteristika von Donator-dotierten Proben und keine Anzeichen von Alterung. Die grundlegenden Domänenwandprozesse in mit Eisen und Lanthan dotierten Proben werden mit steigendem Eisengehalt jedoch erschwert, wie man aus den temperaturabhängigen Messungen der differentiellen Permittivität ϵ_{gs} in Abbildung (7.17) ersehen kann. Die Maxima der zu den Kompositionen KLa_025Fe und KLa_05Fe gehörigen Hysteresen weisen eine größere Halbwertsbreite auf, als die Maxima der Hysterese von KLa_0Fe. Diese Halbwertsbreiten bleiben auch für Messungen bei erhöhten Temperaturen erhalten, obwohl es zu einer starken Verschiebung zu kleineren Feldstärken kommt. Der hierfür verantwortliche Mechanismus ist demnach relativ stabil bezüglich der Temperatur im hier betrachteten Bereich. Die Breite der Maxima in Abbildung (7.17) kann durch die Existenz der Defektdipole erklärt werden, welche die Umlagerung der ihnen benachbarten Dipole behindern können [Arl88]. In nur mit Lanthan dotiertem PZT existieren keine Defektdipole, daher sind hier die Maxima in ϵ_{gs} scharf ausgeprägt.

Ein weiterer Faktor, der das Schaltverhalten der Proben abhängig vom Eisengehalt verändern kann, ist die Mikrostruktur. Die Eisendotierung kann das Kornwachstum während des Sinterns beeinflussen, so dass die Materialien unterschiedliche Korngrößen und Dichten aufweisen. Unterschiede in der Mikrostruktur beeinflussen die Verteilung der lokalen Felder in den Proben und damit den Umschaltvorgang während eines Durchlaufs der Hysterese [Zhu10c]. Durch die Dotierung mit Fe_2O_3 wird für zwei Eisenzentren eine Leerstelle eingebracht. Das zweite Eisen bildet dann mit einer Leerstelle aus dem intrinsisch vorhandenen Reservoir einen Defektdipol [Eic10]. Die Dotierung mit Eisen sorgt also dafür, dass Sauerstoffleerstellen durch das Eisen als Defektdipole gebunden werden und nicht mehr frei durch das Material diffundieren können. Mit steigendem Eisengehalt sinkt somit der Anteil an freien Sauerstoffleerstellen. Da die Leitfähigkeit der Proben mit zunehmendem Eisengehalt steigt, die Konzentration der Hauptladungsträger aber abnimmt, kann davon ausgegangen werden, dass die Leitung vor allem in den Korngrenzen stattfindet. Die Korngröße ist in PZT abhängig vom Eisengehalt und nimmt mit steigender Dotierung ab. Typische Korngrößen sind hierbei etwa $10\text{ }\mu\text{m}$ bei 0,1 mol% Fe-Dotierung und nur noch $1\text{ }\mu\text{m}$ bei 1 mol% Dotierung. Der höhere Anteil an Korngrenzen in Proben mit höherem Eisengehalt kann somit die erhöhte Leitfähigkeit bedingen.

Basierend auf der Annahme, dass unipolare Ermüdung durch die Drift und Agglomeration von freien Ladungsträgern – z.B. $V_0^{\bullet\bullet}$ – hervorgerufen wird, sollte der Ermüdungsgrad mit zunehmendem Eisengehalt abnehmen. Betrachtet man die Entwicklung des Offset-Feldes in Abbildung (7.18), so erkennt man jedoch, dass für die codotierten Proben das Offset-Feld nach den ersten 1000 Zyklen größer ist als das Offset-Feld der Proben ohne Eisen. Für höhere Zyklenzahlen steigt E_{bias} für alle Proben weiter an, aber der Zuwachs für die Komposition KLa_0Fe ist zwischen 1000 und $3 \cdot 10^7$ Zyklen deutlich stärker als für die Zusammensetzungen KLa_025Fe und KLa_05Fe.

Die Abbildungen (8.9) I a)-III a) zeigen die Anteile der reversiblen Domänenwandbewegung anhand des Parameters ζ vor und nach der unipolaren Ermüdung für alle drei Eisengehalte. Ein genereller Unterschied zwischen den Proben mit Eisen und ohne Eisen ist, dass das Minimum von ζ im Bereich des Koerzitivfeldes für die Probe ohne Fe-Dotierung sowohl vor als auch nach der Ermüdung sehr scharf ausgeprägt ist, während die Minima für beide Fe-dotierten Zusammensetzungen zu höheren Feldern hin verbreitert sind. Dies weist darauf hin, dass durch die Eisendotierung die Verteilung der lokalen Schaltfelder verbreitert wird und im Mittel höhere Felder notwendig sind, um Domänenwände irreversibel zu bewegen. Auch die Ausbildung der Maxima bei hohen Feldern mit Werten $\zeta > 1$, die für erschwertes Rückschalten der Domänen sprechen, ist bereits für die unermüdeten Keramiken mit Eisen zu finden. Die ausschließlich mit Lanthan dotierten Proben zeigen diesen Effekt im unermüdeten Zustand nicht.

Die Auswirkungen durch die Ermüdung hingegen unterscheiden sich für die drei Zusam-

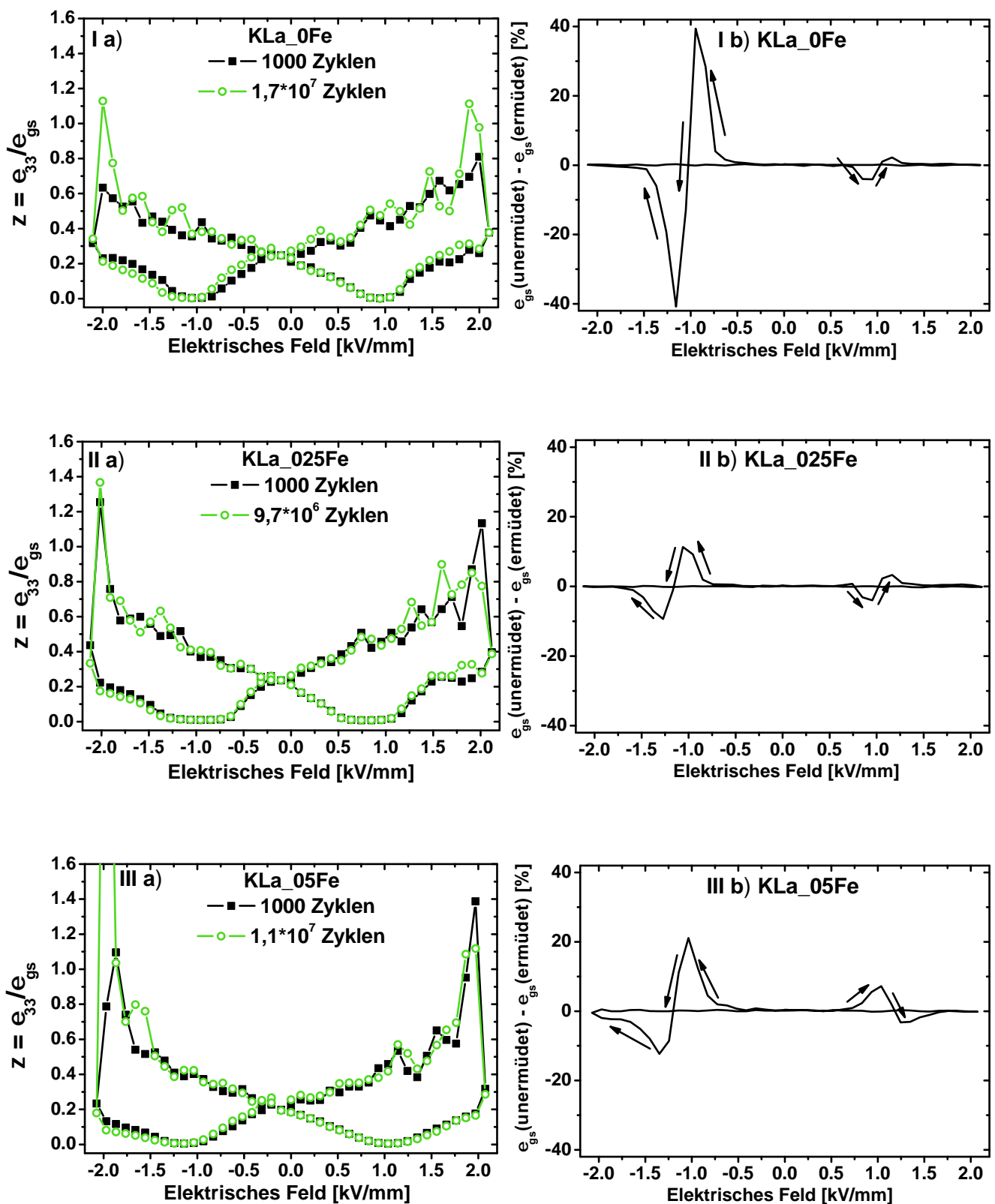


Abbildung 8.9: Einfluss unipolarer Zyklisierung auf PZT I) + 1 mol% La

II) + 1 mol% La + 0,25 mol% Fe, III) + 1 mol% La + 0,5 mol% Fe dargestellt an a) den Quotienten ζ und b) den zugehörigen Differenzen der differentiellen Permittivitäten vor und nach der Ermüdung

mensetzungen nur geringfügig. Es kommt für alle Dotierungen zur Absenkung der ζ -Werte im Bereich negativer elektrischer Felder oberhalb der Koerzitivfeldstärke. Die ausgeprägteste Degradation zeigt sich hierbei für die Komposition KLa_0Fe. Diese Verringerung der ζ -Werte wird zum einen durch das Offset-Feld E_{bias} hervorgerufen, das eine Verschiebung der Hysteresen entlang der Feldachse bewirkt. Zum anderen spielt aber auch die in Kapitel (8.2.1) beschriebene Klemmung der Domänenwände eine Rolle, welche für die codotierten Materialien sowohl auf Ladungsträgeragglomerate als auch auf Defektdipole zurückgeführt werden kann.

Die Abbildungen (8.9) I b)-III b) verdeutlichen dies anhand der Differenz von ϵ_{gs} vor und nach der Ermüdung. Ein negativer Wert der Differenz bedeutet, dass nach der Ermüdung in diesem Feldbereich mehr Domänenwandprozesse stattfinden als vor der Ermüdung und umgekehrt. Abbildung (8.9) I b) zeigt somit, dass in der Komposition KLa_0Fe ein großer Teil der Domänenwandbewegungen nach der Ermüdung erst bei höheren Feldstärken stattfinden kann. Diese Entwicklung ist auch für die Kompositionen mit Eisen sichtbar (Abbildungen II b) und III b)), allerdings ist der Anteil der Prozesse, der dieser Verschiebung unterliegt, deutlich geringer, wie man an den verringerten Maximalwerten erkennt. Das Maximum in den zugehörigen ϵ_{gs} -Hysteresen verbreitert sich leicht, aber die Position bleibt weitgehend unverändert (siehe Abbildungen (7.19) II a) und III a)).

Die verstärkte Entwicklung des Offset-Feldes in den beiden mit Eisen dotierten Kompositionen nach nur 1000 Zyklen lässt sich auf zwei Mechanismen zurückführen.

Zum einen wird der Leitungsprozess entlang der Korngrenzen mit zunehmender Eisenkonzentration vereinfacht, da die Korngröße abnimmt. Dies führt zu einem Anstieg der Leitfähigkeit, obwohl die Konzentration der freien Sauerstoffleerstellen durch die Bildung von Defektdipolen verringert wird. Die Abkompensation der depolarisierenden Felder durch die Leerstellen wird somit beschleunigt.

Zum anderen muss die Umorientierung der Defektdipole auf diesen Zeitskalen bereits berücksichtigt werden, wie DFT Kalkulationen an Blei-Titanat mit Eisendotierung gezeigt haben [Erh10]. Schon nach Zyklierzeiten von 10^1 - 10^2 s ist zu erwarten, dass sich die Defektdipole im elektrischen Feld ausgerichtet haben und zum Offset-Feld beitragen. Durch die Messung mit zwei bipolaren Messzyklen, die insgesamt etwa 450 s dauern, werden die Defektdipole wieder umorientiert. Daher tragen sie im ersten Messzyklus noch zum gemessenen Offset-Feld bei, im zweiten Zyklus ist jedoch kein signifikanter Einfluss mehr zu erwarten. Durch die schnelle Ausrichtung der Defektdipole während der unipolaren Zyklierung bringen sie während des gesamten Ermüdungsprozesses einen konstanten Beitrag zum Offset-Feld, der sich insbesondere in der verstärkten Ausbildung von E_{bias} bei niedrigen Zyklenzahlen mit ansteigendem Eisengehalt der Proben zeigt. Die Dynamik der Ermüdung bei höheren Zyklenzahlen wird jedoch wie für Kompositionen ohne Akzeptordotierung durch die Agglomeration der freien Sauerstoffleerstellen bestimmt.

Auch das Alterungsverhalten von ungepolten PZT-Proben weist wie die bipolare Ermüdung symmetrischen Charakter auf (siehe Abbildung (3.1)). In der Literatur finden sich allerdings zwei unterschiedliche Erklärungsansätze hierfür, die beide vom Mechanismus der bipolaren Ermüdung verschieden sind. Dies ist zum einen die Drift und Agglomeration von Ladungsträgern an Korngrenzen, zum anderen die Reorientierung von Defektdipolen (siehe Kapitel (3.1)). Um das Alterungsverhalten von ungepolten Proben zu untersuchen, wurden zwei verschiedene Ansätze gewählt. Zum einen wurden die Polarisationshysteresen der thermisch entalterten Proben nach verschiedenen langen Wartezeiten gemessen, zum anderen wurden stark gealterte Proben bipolar zyklisiert und so sukzessive entaltert.

Thermische Entalterung

Untersucht man die Polarisationshysteresen von thermisch entalterten und schnell auf Raumtemperatur abgekühlten (gequenchten) Proben abhängig von der Alterungszeit, so bekommt man Einblick in die Dynamik der Alterung. Mit der Zeit kommt es zur Reduktion der schaltbaren Polarisation $2P_r$, was sich in einer Einschnürung der Polarisationshysteresen im Bereich der Remanenz äußert. In Abbildung (7.20) b) ist die Abnahme von $2P_r$ über die Alterungszeit aufgetragen. Man erkennt trotz der starken Streuung der Messwerte, dass mit zunehmender Dotierung die Alterung schneller vor sich geht und zu einem festen Zeitpunkt zu einer stärkeren Reduktion von $2P_r$ führt. In der Literatur wird diese Einschnürung der Hysteresen meist durch die Klemmung der Domänenstruktur, wie sie im ungepolten Zustand vorliegt, erklärt [Rob93]. Diese Klemmung kann durch Defektdipole induziert sein, die nachweislich in mit Eisen dotiertem PZT vorhanden sind [Erd07]. Defektdipole beeinflussen das Schaltverhalten der sie umgebenden Einheitszellen, so dass die Domänenstruktur auch nach Anlegen eines elektrischen Feldes wieder in eine der ungepolten Konfiguration ähnlichen Struktur zurückfällt, sobald das externe Feld abgeschaltet wird [Car78].

Da im hier untersuchten Fall die Proben schnell von hohen Temperaturen auf Raumtemperatur abgekühlt wurden, müsste die Alterungsdynamik bestimmt sein durch die Zeit, die bei Raumtemperatur benötigt wird, um Defektassoziate zu bilden und entlang der Achse der spontanen Polarisation auszurichten. Aus DFT Modellierungen an Blei-Titanat mit Eisendotierung ergibt sich die Zeit, die zur Bildung und Ausrichtung der Defektdipole bei Raumtemperatur notwendig ist, zu etwa 10^5 - 10^6 s [Erh10]. Die Ergebnisse aus Abbildung (7.20) zeigen jedoch, dass die Reduktion der schaltbaren Polarisation schon nach 10^3 s signifikant ist. Der Mechanismus der Defektdipole allein kann somit die beobachteten Alterungseffekte nicht erklären.

Als weiterer Mechanismus kann die Klemmung von Domänenwänden durch die Agglomeration von freien Ladungsträgern an Korngrenzen herangezogen werden. In Perowskiten geht man von Sauerstoffleerstellen als Ladungsträger aus (siehe Kapitel 4.1). Durch die Entstehung der Domänenstruktur bei Abkühlung unter die Curie-Temperatur kommt es lokal zu unkompensierten Depolarisationsfeldern, welche durch die Umlagerung von Ladungsträgern aus der Umgebung abkompensiert werden. Diese Anlagerung von Leerstellen führt zu einer Minimierung der freien Energie des Systems und somit zur Klemmung der ungepolten Domänenstruktur. Die Dynamik der Alterung hängt hierbei über die Leitfähigkeit von der Konzentration der freien Ladungsträger ab, die sowohl durch den Grad der Eisendotierung als auch durch die zeitabhängige Bildung von Defektdipolen beeinflusst wird. Die maximal erreichbare Einschnürung der Polarisationshysterese wird durch die lokalen Depolarisationsfelder bestimmt, insofern die Ladungsträgerdichte im Material groß genug ist, um diese zu kompensieren. Das Depolarisationsfeld hängt nach Gleichung (8.1) von der spontanen Polarisation und der lokalen Permittivität, sowie von der Fehlpassung der Polarisationsvektoren in benachbarten Körnern ab.

Für Alterungszeiten $< 10^6$ s ist also davon auszugehen, dass Defektdipole keine signifikante Rolle für die Alterung von gequenchten Proben spielen, sondern die Effekte durch die Umlagerung von freien Sauerstoffleerstellen hervorgerufen werden. Für längere Alterungszeiten müsste es durch die zusätzliche Orientierung der Defektdipole entlang der Richtung der spontanen Polarisation zu einem deutlich verstärkten Rückgang der schaltbaren Polarisation kommen, der sich in der Dynamik von der Entwicklung bei kurzen Alterungszeiten unterscheidet. Diese Entwicklung ist für die Untersuchungen an ungepolten Proben nicht zu beobachten. Da jedoch die Alterungszeiten in diesem Experiment 10^6 s nicht überschreiten, kann anhand der Daten dieser Mechanismus weder bestätigt noch ausgeschlossen werden. Im Rahmen der Alterungsuntersuchungen an gepolten Proben wird dieses Konzept nochmals aufgegriffen und näher erläutert (siehe Kapitel 8.2.3).

Elektrische Entalterung

Durch bipolare elektrische Zyklierung von im ungepolten Zustand gealterten PZT-Proben lässt sich die Entalterung des Materials von einem festen Ausgangszustand an untersuchen. Die Alterung einer ungepolten Keramik führt zu symmetrischer Degradation der Polarisationshysterese, ebenso führt die elektrische Entalterung zu einer symmetrischen Zunahme der Polarisation. In diesem Abschnitt soll die Entwicklung der differentiellen und inkrementellen Permittivitäten während der Entalterung miteinander verglichen werden.

Differentielle Permittivität ϵ_{gs}

Die differentiellen Permittivitäten aller Proben weisen sehr starke Entalterungseffekte durch

die elektrische Zyklisierung auf. Diese sind abhängig von der Eisenkonzentration unterschiedlich stark ausgeprägt, zeigen jedoch die gleichen Charakteristika (siehe Abbildungen (7.23)-(7.25)).

Für die drei Zusammensetzungen findet im Feldbereich von $-1,5 \text{ kV/mm}$ bis $1,5 \text{ kV/mm}$ die deutlichste Änderung durch die Zyklisierung statt. Die Maxima, die sich im gealterten Zustand bei Feldern größer als $\pm 1,5 \text{ kV/mm}$ ausbilden, rücken mit zunehmender Zyklenzahl zu immer niedrigeren Feldstärken und nehmen höhere Maximalwerte an. Die Verschiebung der Maxima deutet darauf hin, dass Domänenwandbewegungen in den entalterten Proben deutlich geringere Feldstärken brauchen, die Erhöhung der Maximalwerte, dass es zur Entklemmung von vorher unbeweglichen Domänenwänden kommt und daher im Mittel mehr Prozesse stattfinden.

Inkrementelle Permittivität ϵ_{33}

In den Hysteresen von ϵ_{33} sind deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Zusammensetzungen zu erkennen, insbesondere im gealterten Zustand. Die Zusammensetzung KPur_01Fe weist auch im gealterten Zustand eine gut erkennbare Permittivitätshysterese auf (Abbildung (7.23)). Steigert man den Eisengehalt auf 0,25 mol% so bildet sich für niedrige Felder ein Bereich aus, der unabhängig von der angelegten Feldstärke ist (Abbildung (7.24)). In diesem Bereich können die Domänenwände zwar durch Vibration zu ϵ_{33} beitragen, wenn aber die globalen Änderungen in der Domänenstruktur durch das angelegte DC-Feld gering ausfallen, ändert sich ϵ_{33} auch nur wenig. Weitere Erhöhung des elektrischen Feldes führt zur Ausbildung der bekannten Flügel. Der Bereich konstanter inkrementeller Permittivität ϵ_{33} wird auch auf dem absteigenden Feldast wieder durchlaufen. Die einmalige Zyklisierung reicht nicht aus, um die Domänen in diesem Bereich beweglicher zu machen. Für die höchste Eisenkonzentration zeigt die ϵ_{33} -Hysterese minimale Werte für niedrige Felder, die mit zunehmender Feldstärke kontinuierlich zunehmen (Abbildung (7.25)). Dieses Verhalten lässt darauf schließen, dass auch Domänenwandvibrationen nur sehr eingeschränkt stattfinden können. Die Domänenstruktur im gealterten Zustand ist einer starken Klemmung unterworfen, die sich durch die Zyklisierung graduell auflöst.

Um diese verschiedenartige Entwicklung beider Permittivitäten besser erfassen zu können, wurde der Quotient $\zeta = \epsilon_{33} / \epsilon_{gs}$ für alle drei Zusammensetzungen berechnet und in Abbildung (8.10) dargestellt. Die Pfeile in den Graphen geben die Richtung der Feldänderung an.

Man erkennt, dass für alle Zusammensetzungen die deutlichsten Änderungen innerhalb der ersten 30 Zyklen vor sich gehen. Die Charakteristiken der Entalterung sind für die drei Zusammensetzungen ähnlich jedoch unterschiedlich stark ausgeprägt. Dies soll im Folgenden näher erläutert werden.

PZT 54/46 + 0,1 mol% Fe (KPur_01Fe)

Im Feldbereich zwischen -2 kV/mm und $+2 \text{ kV/mm}$ kommt es durch die bipolare Zyklisierung

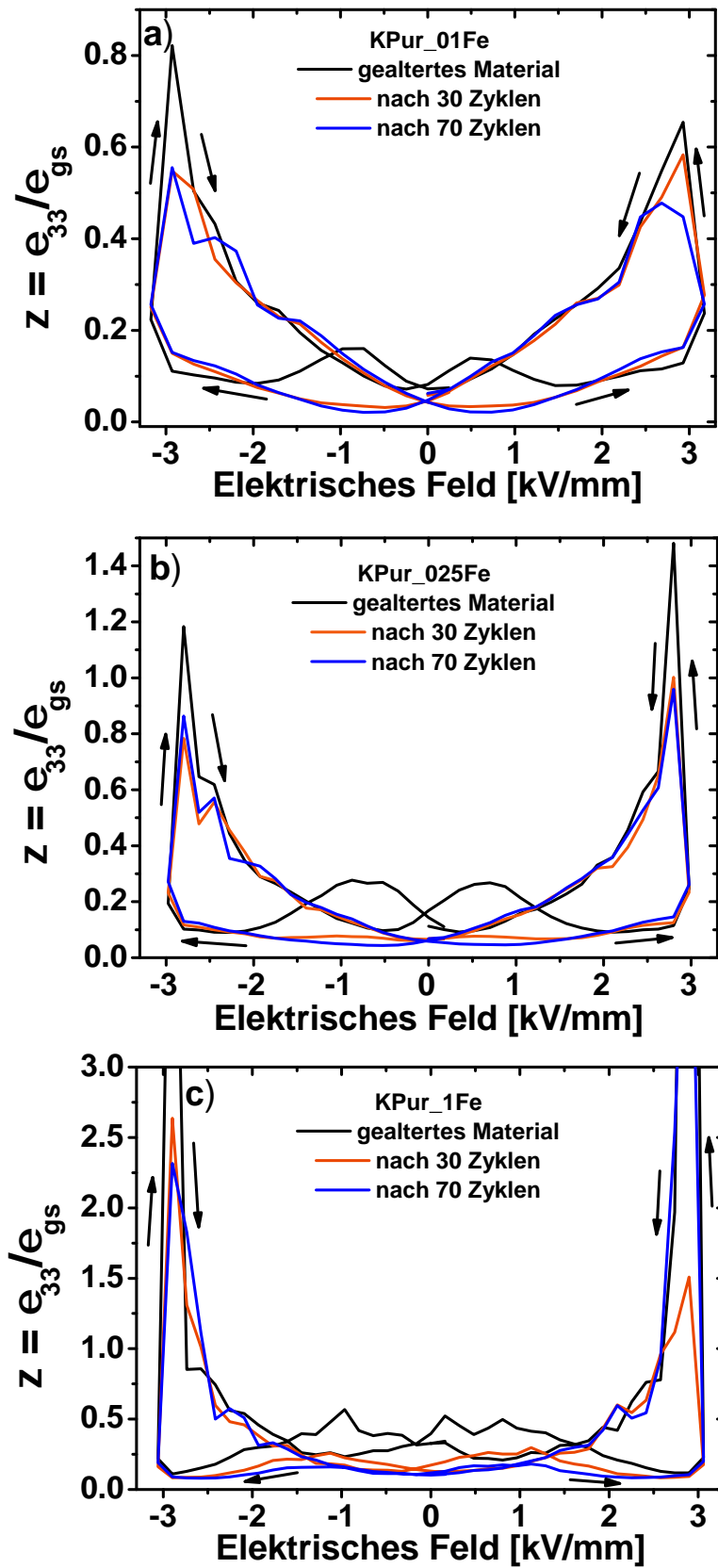


Abbildung 8.10: Quotienten ζ in stark ermüdetem Zustand, nach 30 Zyklen und nach 70 Zyklen für a) PZT + 0,1 mol% Fe, b) PZT + 0,25 mol% Fe, c) PZT + 1 mol% Fe

zu einer deutlichen Verringerung des Quotienten ζ . Die Maxima bei niedrigen Feldstärken, die im gealterten Zustand noch deutlich zu erkennen sind, verschwinden und es kommt zur Ausbildung von Minima bei etwa $\pm 0,6 \text{ kV/mm}$. Für Feldstärken größer als $E = 2 \text{ kV/mm}$ zeigt ζ eine leichte Zunahme, wobei auch hier die stärkste Entalterung bereits nach 30 Zyklen vor sich gegangen ist. Im Bereich des vom Maximalfeld absteigenden Astes weist die Hysterese ein scharfes Maximum auf, das durch die bipolare Zyklierung leicht verringert wird.

PZT 54/46 + 0,25 mol% Fe (KPur_025Fe)

Die ζ -Hysterese der gealterten Probe zeigt verglichen mit der Probe KPur_01Fe eine deutlich stärkere Ausprägung der Maxima im Bereich niedriger Feldstärke (0,16 für KPur_01Fe bzw. 0,28 für KPur_025Fe). Des Weiteren erreichen die Maxima, die mit beginnender Reduktion des externen Feldes vom Maximalwert aus entstehen, Werte größer als 1. Dies bedeutet, dass hier $\epsilon_{33} > \epsilon_{gs} + \epsilon_{33}$ gilt. Nach 30 bipolaren Zyklen sind die Maxima im Niedrigfeldbereich fast und nach 70 Zyklen vollständig verschwunden. Für Felder $E > 2 \text{ kV/mm}$ kommt es zu einem leichten Anstieg der Werte von ζ , wohingegen die Maxima, die bei Feldreduktion entstehen, auf Werte zwischen 0,8 und 1 reduziert werden.

PZT 54/46 + 1 mol% Fe (KPur_1Fe)

Im Gegensatz zu den anderen beiden Kompositionen zeigt die ζ -Hysterese dieser Zusammensetzung eine generelle Abnahme durch die Zyklierung für alle angelegten, externen Felder. Im Bereich niedriger Feldstärke fällt der Rückgang am stärksten aus, wobei die Werte zwischen -1 kV/mm und $+1 \text{ kV/mm}$ eine Art Plateau ausbilden, das zu höheren Feldern hin abfällt. Für die anderen Kompositionen sind in diesem Feldbereich die niedrigsten Werte zu finden. Die Maxima, die nach Reduktion des externen Feldes vom Maximalfeld entstehen, weisen für den gealterten und die entalterten Zustände Werte >1 auf.

Alle Proben wurden mit denselben Feldern belastet, anstatt für jede Zusammensetzung eine charakteristische Feldstärke, wie zum Beispiel die doppelte Koerzitivfeldstärke, zu wählen. Daher deckt der verwendete Messbereich für die unterschiedlichen Proben nicht alle Charakteristiken in gleichem Maße ab. Durch diese Mess- und Zykliermethodik wurde jedoch gewährleistet, dass alle Proben den gleichen Energieeintrag erhielten. Dies macht die Entalterungsszenarien vergleichbar.

Alle drei Zusammensetzungen zeigen die charakteristische Einschnürung der Polarisations bei niedrigen Feldstärken, die sich auch in den Maxima der ζ -Hysteresen zwischen $\pm 2 \text{ kV/mm}$ zeigt. Diese Einschnürung lässt sich durch 70 bipolare Zyklen weitestgehend aufheben (siehe Abbildung (7.21)). Auch die Verringerung der Maximalwerte in den ζ -Hysteresen, die im Bereich des vom Maximalfeld absteigenden Astes entstehen, ist für alle Zusammensetzungen sichtbar. Ansonsten kommt es für die Probe KPur_01Fe zu einem Anstieg der ζ -Werte oberhalb des Koerzitivfeldes, während sich die Hysteresen der Probe KPur_025Fe in diesem Bereich kaum unterscheiden. Die entsprechenden Werte der Zusam-

mensetzung KPur_1Fe nehmen sogar ab. Aus den ϵ_{gs} -Graphen ist zu erkennen, dass dieses unterschiedliche Verhalten auf die Lage der Maxima bezüglich des extern angelegten Feldes zurückzuführen ist (siehe Abbildungen (7.23)–(7.25)). Je höher die Dotierkonzentration ist, desto höhere Felder sind notwendig, um die Lage der Maxima zu durchlaufen. Durch die bipolare Zyklisierung rücken sie zu kleineren Feldstärken und die Halbwertsbreite der Maxima nimmt ab. Dies sind alles Hinweise auf eine Entklemmung der Domänenstruktur, da weniger elektrisches Feld notwendig ist um a) im aufsteigenden Ast das irreversible Schalten zu initiieren und b) im absteigenden Ast das Rückschalten der Domänen in den remanenten Zustand einzuleiten. Die Verteilung der Schaltfelder wird schmaler, da die Verteilung der lokalen Felder durch Reduktion der Domänenklemmung ebenfalls schmaler wird.

Die Proben wurden vor Beginn der Messungen langsam von 450°C auf Raumtemperatur abgekühlt. Hierdurch wird gewährleistet, dass alle Eisenionen mit Sauerstoffleerstellen assoziiert sind und sich diese Defektdipole entlang der Richtung der spontanen Polarisierung ausrichten konnten. Im Gegensatz zu den schnell abgekühlten Proben aus Kapitel (8.2.2) sind hier zu Beginn des Experiments Defektdipole vorhanden. Die Umorientierung der Defektdipole unter einem bipolaren elektrischen Feld ist durch die Wahrscheinlichkeit bestimmt, dass eine Sauerstoffleerstelle innerhalb der Einheitszelle des Defektes den Platz wechselt. Die Ergebnisse der bereits in den vorherigen Kapiteln erwähnten DFT Kalkulationen an mit Eisen dotiertem Blei-Titanat zeigen, dass es durch bipolare Zyklisierung mit einer Feldstärke, die ausreicht um die Matrixdipole zu schalten, schon nach etwa 10^1 – 10^2 s zur Umorientierung der Defektdipole kommt [Erh10]. Die Entalterung der Proben ist im Experiment bereits nach 30 Zyklen bei 55 mHz deutlich sichtbar. Inklusiv der bipolaren Messzyklen (Frequenz $f = 2$ mHz) erhält man nach 30 Entalterungszyklen eine Gesamtbelastungszeit durch das bipolare Feld von etwa 3500 s. Dieser Zeitraum ist lang genug, um von einem signifikanten Anteil der Defektdipole am Entalterungsprozess ausgehen zu können. Die Gesamtbelastungszeit nach 70 Entalterungszyklen beträgt etwa 7000 s. Da sich die Zeitspanne, die notwendig ist, um alle Defektdipole aus ihrer Vorzugsrichtung im Ausgangszustand herauszubewegen, nach diesen Kalkulationen über etwa zwei Größenordnungen erstreckt, ist davon auszugehen, dass die maximale Belastungszeit dieses Experiments nicht ausreicht, um alle Defektdipole umzuorientieren.

Die Dynamik der Entalterung wird von der Konzentration der Defektdipole bestimmt. Mit zunehmender Eisendotierung erhöht sich die Defektdipoldichte und somit auch die Klemmung der Matrixdipole. Der Prozess der Entklemmung bzw. Entalterung ist anhand der relativen schaltbaren Polarisierung in Abbildung (7.22) dargestellt. Die Entklemmung entwickelt sich in hoch dotierten Proben für niedrige Zyklenzahlen langsamer, als in Proben mit geringem Eisengehalt. Dies kann auf eine mögliche Dipol-Dipol-Wechselwirkung bei hoher Dotierung zurückgeführt werden, die für eine verstärkte Klemmung der Domänenstruktur sorgt.

Betrachtet man die Ergebnisse im Rahmen des Ladungsträgermodells, so fällt auf, dass durch

die Zugabe von Eisen die Leitfähigkeit der Proben erhöht wird (siehe Kapitel 8.2.1). Daher sollte schon nach wenigen bipolaren Zyklen eine verstärkte Entalterung der Proben mit höherem Eisenanteil sichtbar sein, da die agglomerierten Ladungsträger leichter im bipolaren Feld umverteilt werden können. Dieser Effekt ist in der Dynamik der Entalterung allerdings nicht sichtbar. Die Entwicklung der Entalterungsdynamik legt daher nahe, dass der beobachtete Entalterungsprozess durch die Umorientierung von Defektdipolen dominiert ist. Auch das Einsetzen der Entalterung nach wenigen Zyklen und das sukzessive Fortschreiten dieses Prozesses kann im Rahmen des Defektdipolmodells erklärt werden.

8.2.3 Alterungsverhalten von gepolten Proben

Lässt man mit Eisen dotierte PZT-Proben in gepoltem Zustand altern, so kommt es zur Entwicklung eines internen Offset-Feldes E_{bias} , das als Maß für die Dynamik der Alterung dient. Wie in Kapitel (6.3.3) dargestellt, wurden Alterungsexperimente an mit Eisen dotierten, gepolten PZT-Proben durchgeführt. Die Ergebnisse wurden im Rahmen eines Kooperationsprojektes von *Dr. Y. A. Genenko* mittels eines analytischen Modells nachvollzogen [Gen09]. Grundlage des Modells ist die Drift von Ladungsträgern unter dem depolarisierenden Feld E_d , das durch die spontane Polarisation P_s im Material bestimmt wird. In realen Keramiken sind für gewöhnlich die Form der Körner, das Gefüge der Probe, sowie die Orientierung der Kristallstruktur jedes Korns wahllos verteilt. Für die Modellierung wurde angenommen, dass letzterer Faktor der ausschlaggebende für die Dynamik der Alterung ist. Daher besteht die Modellkeramik aus würfelförmigen, einkristallinen Körnern, die wie in Abbildung (8.11) angeordnet sind. Die Kristallstruktur wird als tetragonal angenommen. Wird die Probe in z-Richtung durchgepol, so stellen sich die Polarisationsvektoren bestmöglich zur Feldrichtung ein. Durch die zufällige Verteilung der Kristallgitterorientierung ergibt sich zur Beschreibung der Polarisation eines beliebigen Korns ein Verteilungsfaktor:

$$\begin{aligned} f(\theta, \varphi) &= \frac{3}{2\pi}, 0 \leq \theta \leq \pi/4 \quad \text{und} \\ &= \frac{6}{\pi^2} \left[\frac{\pi}{4} - \arccos(\cot \theta) \right], \pi/4 \leq \theta \leq \theta_{\max} \end{aligned} \quad (8.8)$$

Hierbei ist θ der polare Winkel zur z-Achse und $\theta_{\max} = \arcsin(\sqrt{2/3})$ der maximale Öffnungswinkel [Uch67], sowie φ der azimutale Winkel zur x-Achse, der zwischen 0 und 2π variiert. Unter der Annahme, dass die Polarisationsvektoren der einzelnen Körner unabhängig voneinander sind, erhält man für den Mittelwert der Polarisation in z-Richtung:

$$P_r = P_s \langle \cos(\theta_{n,k,m}) \rangle = P_s \frac{3\sqrt{2}}{\pi} \arcsin \sqrt{1/3}, \quad (8.9)$$

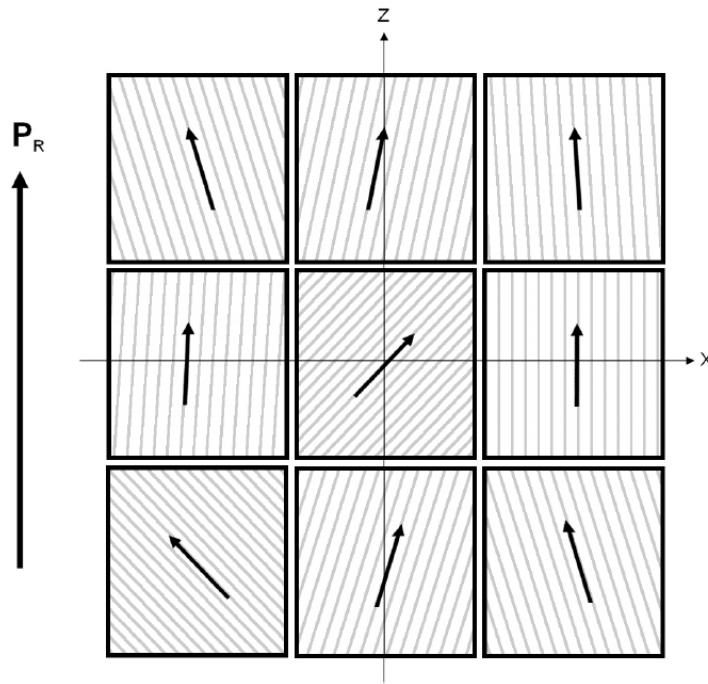


Abbildung 8.11: Schematische Darstellung der Korn- und Polarisationsstruktur, wie sie der Modellierung zu Grunde liegt

während sich der Mittelwert in x- und y-Richtung zu Null ergibt:

$$\langle P_x \rangle = \langle P_y \rangle = P_s \langle \cos(\theta_{n,k,m}) \cos(\varphi_{n,k,m}) \rangle = 0, \quad (8.10)$$

Die Indices n, k, m nummerieren die Körner anhand ihrer Position im kartesischen Koordinatensystem. Die Fehlpassung der Polarisationsvektoren benachbarter Körner führt zur Ausbildung von Oberflächenladungen $\sigma_{n,k,m}^\alpha$ mit $\alpha = x, y, z$ an den Grenzflächen der Körner. Diese gleichen sich innerhalb der Probe im Mittel aus, aber auf den Außenflächen führen sie zu den Ladungsdichten, die sich als remanente Polarisation $\pm P_r$ darstellen. Lokal sind die gebundenen Oberflächenladungen jedoch weiterhin vorhanden und bewirken die Drift von Ladungsträgern, die dieses Feld auszugleichen versuchen. Das effektive Feld, das die Ladungsträger bewegt, setzt sich somit zusammen aus den Feldern der gebundenen Oberflächenladungen der betrachteten Oberfläche und der benachbarten Oberflächen. Der Gesamtbeitrag der Nachbarflächen ändert sich nicht durch die lokale Ladungsträgerdrift, aber das Feld, das die betrachtete Fläche selbst generiert, wird mit der Zeit reduziert. Die Änderung der Ladungsdichte der betrachteten Fläche ergibt sich zu:

$$\partial_t \sigma_{n,k,m}^\alpha = -\kappa \sigma_{n,k,m}^\alpha / \epsilon_0 \epsilon_f \quad (8.11)$$

wobei ϵ_f die relative Permittivität, $\kappa = q\mu c_0$ die Leitfähigkeit mit q der Elementarladung, c_0 der Konzentration der Akzeptorionen und μ der Beweglichkeit der relevanten Ladungsträger ist. Somit bleibt die prinzipielle Verteilung des Depolarisationsfeldes in der Gesamtprobe unverändert, die Stärke nimmt jedoch mit der Zeit an allen internen Oberflächen ab. Dieser zeitliche Verlauf kann mittels der Maxwell-Wagner-Relaxationszeit τ_r beschrieben werden:

$$\sigma_{n,k,m}^\alpha(t) \propto \sigma_{n,k,m}^\alpha(0) \exp(-t/\tau_r) \quad (8.12)$$

wobei $\tau_r = \epsilon_0 \epsilon_f / \kappa$ entspricht. Die charakteristische Zeit τ_r kann hierbei einer Verteilung unterliegen, falls die Aktivierungsenergie der Ladungsträger ebenfalls einer Verteilung unterliegt oder die Mobilität der Ladungsträger von der lokalen Feldstärke abhängig ist.

Durch den Alterungsprozess und die damit verbundene Umlagerung von Ladungsträgern wird die Gesamtenergie des Systems minimiert. Der Beitrag der lokalen Feldfluktuationen und der Polarisation ist zum Zeitpunkt Null bevor die Alterung beginnt gegeben durch:

$$\Delta G_+(0) = -\frac{1}{2} \Omega \sum_{\alpha} < \Delta P_s^\alpha \Delta E_d^\alpha > = 0.649 \frac{P_s^2 \Omega}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_f} \quad (8.13)$$

Hierbei entspricht Ω dem Probenvolumen.

Durch die Alterung ändern sich die lokale Polarisation $\Delta \mathbf{P}_s = \mathbf{P} - \mathbf{P}_r$ und das Feld $\Delta \mathbf{E}_d = \mathbf{E}_d - < \mathbf{E}_d >$ durch die Beiträge der sich umlagernden Ladungsträger zu $\Delta \mathbf{P}_s \rightarrow \Delta \mathbf{P}_s + \mathbf{P}_M(t)$ und $\Delta \mathbf{E}_d \rightarrow \Delta \mathbf{E}_d + \mathbf{E}_M(t)$. Daraus ergibt sich die zeitliche Entwicklung von Gleichung (8.13) zu:

$$\Delta G_+(t) = -\frac{1}{2} \int dV [\Delta \mathbf{P}_s + \mathbf{P}_M(t)] [\Delta \mathbf{E}_d + \mathbf{E}_M(t)]. \quad (8.14)$$

Wird nach der Alterungszeit t das externe Feld entgegen der Polarisationsrichtung angelegt, so ändert sich auch das Vorzeichen der lokalen Parameter $\mathbf{P}_s \rightarrow -\mathbf{P}_s$ und $\mathbf{E}_d \rightarrow -\mathbf{E}_d$. Die Beiträge der freien Ladungsträger zu Polarisation und Feld bleiben zunächst erhalten, da die Umlagerung langsam vor sich geht verglichen mit dem Umschalten der Dipolmatrix. Daraus ergibt sich für den Fluktuationsbeitrag zur freien Energie:

$$\Delta G_-(t) = -\frac{1}{2} \int dV [-\Delta \mathbf{P}_s + \mathbf{P}_M(t)] [-\Delta \mathbf{E}_d + \mathbf{E}_M(t)] \quad (8.15)$$

Mit $\mathbf{P}_M(t) = -\Delta \mathbf{P}_s [1 - \exp(-t/\tau_r)]$ und $\mathbf{E}_M(t) = -\Delta \mathbf{E}_d [1 - \exp(-t/\tau_r)]$ ergibt sich die Energiedifferenz beider Polungszustände zu:

$$\Delta G_-(t) - \Delta G_+(t) = 4\Delta G_+(0) [1 - \exp(-t/\tau_r)]. \quad (8.16)$$

Aus der Zunahme der Energie durch den Umschaltprozess kann ein effektives internes Offset-Feld ermittelt werden [Arl88]:

$$\begin{aligned} E_{bias}(t) &= \frac{[\Delta G_-(t) - \Delta G_+(t)]}{P_s \Omega} \\ &= A \frac{P_s}{4\pi\epsilon_0\epsilon_f} [1 - \exp(-t/\tau_r)] \end{aligned} \quad (8.17)$$

mit $A = 2.597$ aus dem Vergleich von Gleichung (8.16) mit Gleichung (8.13).

Abbildung (8.12) zeigt die zeitliche Entwicklung des Offset-Feldes von PZT-Proben der Zusammensetzung $\text{PbZr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46}\text{O}_3 + x \text{ mol\% Fe}$ mit Eisengehalten zwischen 0 und 1 mol%. Die lineare Entwicklung des Offset-Feldes auf der logarithmischen Skala spricht für eine breite Verteilung der Aktivierungsenergien. Diese Charakteristik kann durch die Koexistenz von rhomboedrischer und tetragonaler Phase hervorgerufen werden, wie sie für Zusammensetzungen nahe der morphotropen Phasengrenze üblich ist. Zur Anpassung an die experimentellen Daten wurde eine Gaussverteilung $g(E_a) \sim \exp[-(E_a - \bar{E}_a)^2/2s^2]$ der Aktivierungsenergie angenommen mit der Breite $s \cong 0.22 \text{ eV}$ um den Mittelwert $E_a \cong 1.12 \text{ eV}$. Das Offset-Feld ergibt sich als Mittelwert über diese Verteilung zu:

$$\bar{E}_{ib}(t) = \int_0^\infty dE_a g(E_a) E_{bias}(E_a, t) \quad (8.18)$$

Die Relaxationszeit τ_r wird bestimmt von der Mobilität und der Konzentration der Ladungsträger. In der Literatur werden Sauerstoffleerstellen $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ als Hauptladungsträger in PZT angegeben [Smy96]. Deren Konzentration wird durch die Akzeptordotierung bestimmt, wobei zwischen freien und gebundenen Ladungsträgern zu unterscheiden ist. Ein Teil der Sauerstoffleerstellen bildet mit den Akzeptorionen Defektassoziate und ist somit an die Einheitszelle gebunden, die das Defekt-Ion enthält [Erh07]. Hierbei muss beachtet werden, dass im hier durchgeführten Experiment die Proben schnell von Temperaturen oberhalb der Curie-Temperatur auf Raumtemperatur abgekühlt wurden. Dies behindert die schnelle Bildung von Defektassoziaten, da bei Raumtemperatur der Prozess der Assoziatbildung viel langsamer stattfindet [Erh10]. Man kann daher davon ausgehen, dass die Anzahl der freien Sauerstoffleerstellen in schnell gekühlten Proben höher ist als in langsam gekühlten Proben. Des Weiteren liegt die Löslichkeitsgrenze von Eisen in PZT bei etwa 1 mol% [Wes69; Kle09], was sich zusätzlich auf die Konzentration der freien Sauerstoffleerstellen auswirkt. Die Konzentration der freien $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ ist somit nicht linear mit der Akzeptorkonzentration verknüpft, sondern steigt langsamer an als diese. Daher ist es sinnvoll, eine effektive Konzentration c_{eff} einzuführen, welche dieser Eigenschaft Rechnung trägt. Für die Mobilität der Leerstellen bei 250 °C findet man in der Literatur Werte im Bereich von $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ aus Leitfähigkeitsmessungen von mit Akzeptoren dotierten PZT-Keramiken [Ray96].

Des Weiteren hat der Grad der Akzeptordotierung Einfluss auf die Korngröße. Diese sinkt um etwa eine Größenordnung von $10\ \mu\text{m}$ auf $1\ \mu\text{m}$, wenn der Eisengehalt von 0,1 mol% auf 1 mol% ansteigt. Da große Körner oft keine reinen Einkristalle sind, sondern aus mehreren Unterkörnern bestehen [Far08], enthalten sie Bereiche unterschiedlicher Polarisationsrichtung, die das Depolarisationsfeld lokal stark beeinflussen können. Die Parameter, die zu Anpassung der experimentellen Werte verwendet werden, sind somit gegeben durch die effektive Konzentration der Leerstellen c_{eff} und einen Faktor $\alpha < 1$, der den Einfluss verschiedener Korngrößen auf das maximal erreichbare Offset-Feld angibt.

Abbildung (8.12) zeigt die experimentellen Offset-Felder zusammen mit den aus der Model-

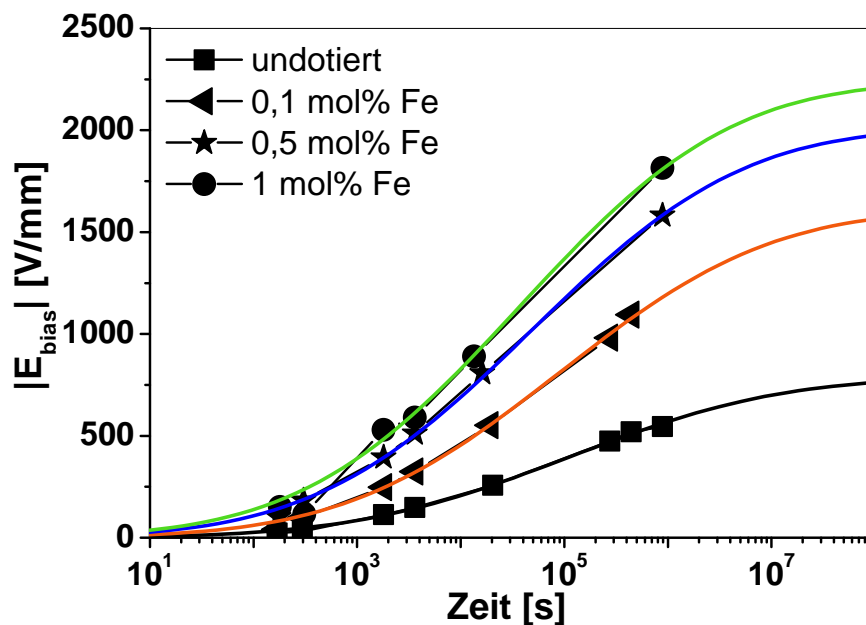


Abbildung 8.12: Entwicklung des Offset-Feldes E_{bias} mit der Alterungszeit: Messwerte (Symbole) und Ergebnisse der Modellierung (farbige, durchgezogene Linien)

lierung erhaltenen Graphen. Der Vergleich zeigt gute Übereinstimmung der theoretischen und experimentellen Werte. Sowohl die Konzentrationsabhängigkeit als auch die zeitliche Dynamik werden zufriedenstellend beschrieben. Die Ergebnisse zeigen, dass die Beschreibung des Alterungsphänomens durch Drift und Agglomeration von Ladungsträgern ein vielversprechendes Konzept darstellt.

Neben der Entwicklung von bleifreien Piezokeramiken mit guten di- und piezoelektrischen Eigenschaften ist die Beständigkeit und Verlässlichkeit gegenüber elektrischer Belastung ein wichtiges Kriterium für marktfähige Materialien. Die Untersuchung der Zusammensetzung BNT-6BT hat gezeigt, dass es durch elektrische Belastung zur rapiden Degradation der Groß- und Kleinsignalhysteresen kommt. Durch die Zugabe von Kupferoxid in BNT-6BT erhält man ein Material, in welchem es zwar auch zum Aufbau eines Offset-Feldes kommt. Allerdings wird die Degradation der schaltbaren Polarisierung, die Ausbildung der Asymmetrien in den Permittivitäts- und Dehnungshysteresen, sowie die Entwicklung einer Offset-Polarisation unterdrückt. Des Weiteren verringert sich die Leitfähigkeit des Materials durch die Zugabe von CuO um etwa eine Größenordnung. Worin genau die Verringerung der Leitfähigkeit begründet liegt ist noch ungeklärt. Ein möglicher Ansatz ist, dass es durch die Flüssigphase, die während des Sinterns entsteht, zur Ausbildung einer Phase kommt, die einen höheren elektrischen Widerstand als die eigentliche Keramik aufweist und so die Gesamtleitfähigkeit der Probe herabsetzt. Eine nähere Analyse des in Kapitel (7.4) beschriebenen Ermüdungsverhaltens ergab, dass zwei verschiedene Mechanismen an der Parameterentwicklung in Abbildung (7.30) beteiligt sein müssen:

Die Abbildungen (8.13) und (8.14) zeigen das Offset-Feld und die Offset-Polarisation von BNT-BT nach $1 \cdot 10^6$ Zyklen im ersten und im zweiten Messzyklus bezogen auf den unermüdeten Zustand. Das Offset-Feld E_{bias} wird durch die zwei bipolaren Messzyklen, die nach jedem unipolaren Zyklierschritt angelegt wurden, um bis zu 50 % verringert, die Offset-Polarisation π nimmt hingegen um höchstens 10 % ab. Dies weist darauf hin, dass die Ermüdung nicht nur durch die unipolare Zyklierung, sondern auch durch das bipolare Messsignal hervorgerufen wird. Daher wurde eine Messreihe durchgeführt, für welche die Zusammensetzungen ausschließlich mittels bipolarer Zyklen vermessen wurden. Es zeigte sich, dass die Abnahme der schaltbaren Polarisierung von BNT-BT (Abbildung (7.30)) zum großen Teil durch die bipolaren Messzyklen hervorgerufen wird. Ein Offset-Feld hingegen entsteht nicht durch die bipolare Zyklierung.

Somit kann der Aufbau des Offset-Feldes dem Einfluss der unipolaren Zyklierung zugesprochen werden. Hierbei handelt es sich um einen schwachen Effekt, der sehr leicht z.B. durch Anlegen eines Gegenfeldes reduziert werden kann. Es ist wahrscheinlich, dass es sich bei dieser Ermüdungscharakteristik um einen ähnlichen Mechanismus handelt wie bei PZT, nämlich die Drift von Ladungsträgern - vornehmlich Sauerstoffleerstellen - getrieben durch das effektive Depolarisationsfeld. Um die Effekte der bipolaren Ermüdung zu erklären kommen zwei unterschiedliche Modelle in Frage:

Zum einen kann es sich um Anlagerung von Ladungsträgern an geladenen Domänenwänden handeln, wie es der für PZT üblichen Modellvorstellung entspricht. Da die Auswirkungen

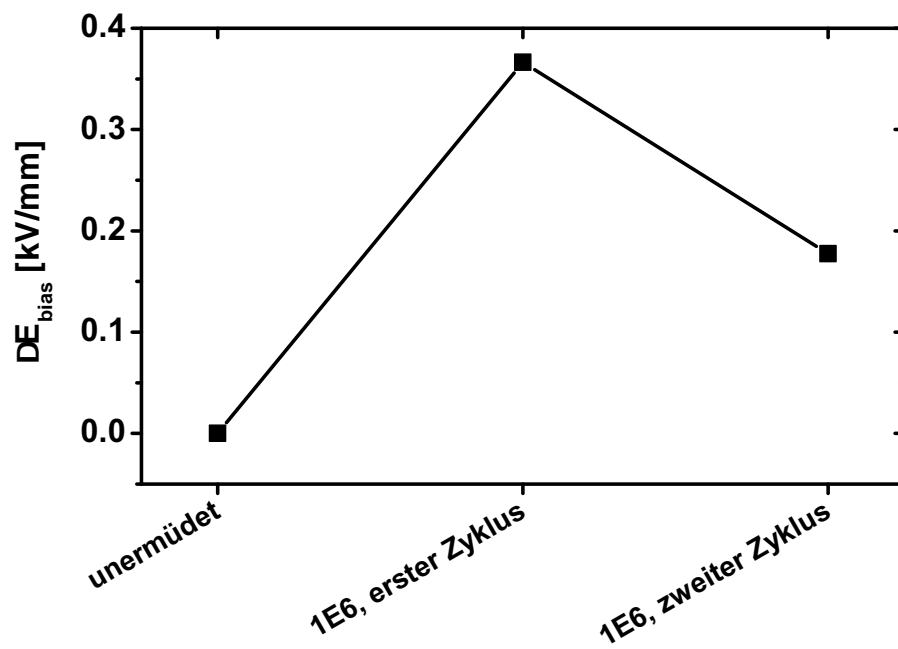


Abbildung 8.13: Vergleich der Änderung des Offset-Feldes nach dem ersten und zweiten Messzyklus

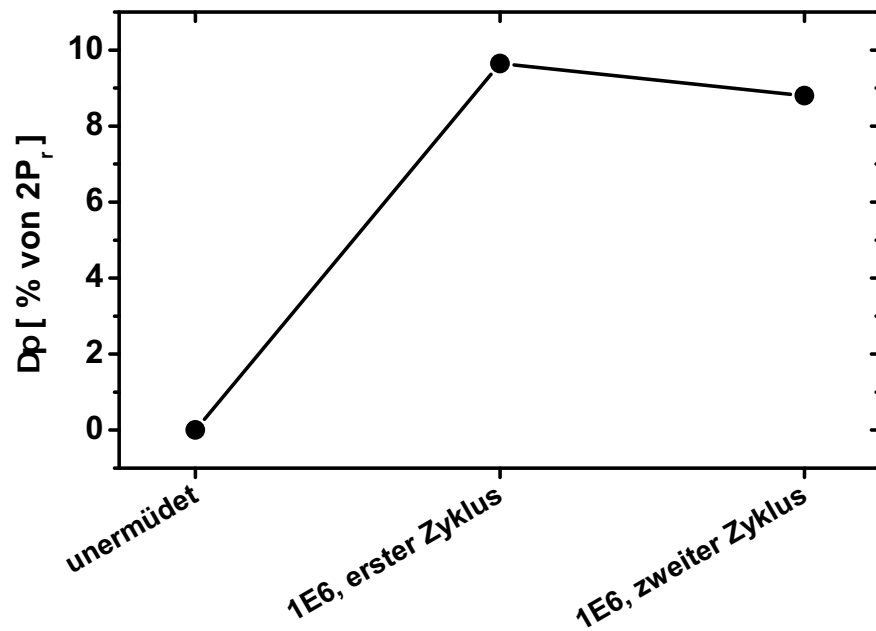


Abbildung 8.14: Vergleich der Änderung der Offset-Polarisation nach dem ersten und zweiten Messzyklus

der bipolaren Ermüdung aber deutlich stabiler sind, muss es sich hierbei auch um stabilere Agglomerate handeln als bei den Effekten, die durch die unipolaren Zyklen hervorgerufen werden. Ein möglicher Ansatzpunkt zur Erklärung dieses Phänomens basiert auf den unterschiedlichen Leitfähigkeiten in den Körnern und entlang der Korngrenzen in Perowskiten, die sich um mehrere Größenordnungen unterscheiden können. Je nachdem ob sich die verantwortlichen Ladungsträger im Korn (bipolarer Effekt) oder in der Korngrenze (unipolarer Effekt) bewegen, kann daher die Stabilität der Ermüdungseffekte sehr unterschiedlich ausfallen. Die Proben mit CuO-Zusatz zeigen deutlich geringere Degradationserscheinungen verglichen mit den reinen BNT-BT Proben. Gleichzeitig bewirkt die Zugabe von CuO auch eine Verringerung der Leitfähigkeit um etwa eine Größenordnung. Die Ansammlung von Ladungsträgern sowohl in stabilen Agglomeraten durch die bipolaren Messzyklen, als auch in schwachen Agglomeraten durch die unipolare Zyklierung, geht somit langsamer vor sich und die Proben mit CuO zeigen weniger Ermüdungserscheinungen.

Ein weiterer Modellvorschlag ergibt sich daraus, dass sich in BNT-BT durch Anlegen eines elektrischen Feldes die Symmetrie der Kristallstruktur ändert. Während eine unbelastete Probe pseudokubische Symmetrie zeigt, weist eine durch ein hohes elektrisches Feld gepolte Probe tetragonale Symmetrie auf [Dan09]. Die unterschiedliche Entwicklung der Struktursymmetrie, wie sie in den Röntgenanalysen (siehe Abbildung (7.31)) zu sehen ist, kann zur Degradation der Materialparameter beitragen. Während in den Proben mit Kupferzusatz die Kristallstruktur durch die Zyklierung unverändert bleibt, wandelt sich in reinem BNT-6BT die rhomboedrische sukzessive in eine tetragonale Symmetrie um. Hierbei kommt es zu hohen Spannungen zwischen den einzelnen Körnern, da die tetragonale Phase eine starke Vorzugsrichtung aufweist. Dies führt zur Unterdrückung des 90° -Schaltens in der tetragonalen Phase und geht einher mit einem Verlust an schaltbarer Polarisierung und maximal erreichbarer Dehnung [Li05]. In den Proben mit CuO Zusatz ist die tetragonale Phase von Anfang an vorhanden und durch Anlegen eines elektrischen Feldes kommt es zu keiner weiteren Umwandlung der Struktur. Daher zeigen diese Proben auch keine Degradation von Polarisierung und Dehnung.

9 Zusammenfassung

Ferroelektrische Keramiken haben während der letzten Jahrzehnte in den verschiedensten industriellen und alltäglichen Anwendungen Einzug gehalten. Abhängig von der Art der Anwendung müssen sie auch unter extremen Bedingungen, wie z.B. bei hohen Temperaturen oder unter Ansteuerung durch hohe elektrische Felder, verlässlich und langzeitstabil funktionieren. Kenntnisse über die Degradationsmechanismen in Abhängigkeit von verschiedenen Umgebungsparametern sind somit unerlässlich

In dieser Arbeit wurden daher die Degradationsmechanismen in ferroelektrischen Massivkeramiken unter verschiedenen Belastungsszenarien untersucht. Die zurzeit industriell am meisten verwendete ferroelektrische Keramik ist Blei-Zirkonat-Titanat (PZT). Seit einigen Jahren gibt es allerdings auch Bestrebungen, Ferroelektrika, die ohne die umweltschädlichen Bestandteile Blei und Bleioxid auskommen, als Ersatz für PZT zu finden. Daher finden sich in dieser Arbeit vornehmlich Untersuchungen an PZT-Keramiken, aber es sind auch erste Ergebnisse von Ermüdungsuntersuchungen an Bismut-Natrium-Titanat – Barium-Titanat-Keramiken (BNT-BT) mit eingeflossen.

Ziel der Arbeit war es, einen umfassenden Überblick über die Degradationsmechanismen „Alterung“ und „Ermüdung“ zu geben und deren Ursachen zu erläutern.

In der Literatur wird die bipolare Ermüdung durch Agglomeration von Ladungsträgern an geladenen Domänenwänden erklärt. Man geht hierbei vornehmlich von Sauerstoffleerstellen aus, da diese als Hauptladungsträgerart in PZT gelten. In dieser Arbeit wurden daher insbesondere die Auswirkungen der Zyklierung auf die reversiblen und irreversiblen Domänenwandprozesse untersucht. Hierzu wurde ein neues Verfahren entwickelt, das es durch Messung von Polarisierung und Permittivität ermöglicht, beide Beiträge der Domänenwandbewegungen zu unterscheiden. Für diese Experimente wurden kommerzielle PZT-Proben verwendet. Es zeigte sich, dass insbesondere die irreversiblen Prozesse durch die bipolare Zyklierung gehemmt werden. Im ermüdeten Zustand verbreitert sich der Bereich, in dem die meisten irreversiblen Prozesse stattfinden, zu höheren elektrischen Feldern. Auch die Umorientierung der Domänen während der Reduktion des externen Feldes vom Maximalfeld aus, findet nur verzögert statt. Reversible Prozesse wie z.B. Domänenwandvibrationen werden generell verringert, aber die Zyklierung führt nicht zu einer Verteilung der Prozesse über einen größeren Feldbereich. All diese Charakteristika lassen sich auf die sukzessive Klemmung der Domänenstruktur durch die agglomerierten Ladungsträger zurückführen. Diese verändern die lokalen elektrischen Potentiale, welche die Beweglichkeit der Domänenwände bestimmen. Ein weiterer Mechanismus, der zur Veränderung der lokalen Feldsituation füh-

ren kann, ist die Bildung von Mikrorissen durch die Zyklierung. Dies ist insbesondere für die bipolare Zyklierung häufig beobachtet worden. Welcher der beiden hier vorgestellten Mechanismen vorherrscht, hängt stark von der Art und der Herstellung der Proben ab und lässt sich daher nicht verallgemeinern.

Um mehr über den Mechanismus der unipolaren Ermüdung in Erfahrung zu bringen, wurden an kommerziellen PZT-Proben Zyklierungen bei verschiedenen Temperaturen und elektrischen Feldstärken durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass sich im betrachteten Bereich bis etwa 10^8 Zyklen für höhere Temperaturen höhere Offset-Felder ausbilden. Die Entwicklung der Offset-Felder bei hohen Zyklenzahlen lassen jedoch darauf schließen, dass sich für sehr lange Zyklierzeiten bei niedrigen Temperaturen ein höheres Offset-Feld ausbildet. Die Zyklierungen bei unterschiedlichen Feldstärken haben gezeigt, dass sich für höhere Feldstärken eine Sättigung in der Entwicklung des Offset-Feldes einstellt. Beide Effekte können prinzipiell durch ein einfaches Modell, das die zeitliche Entwicklung des Offset-Feldes mittels eines Maxwell-Wagner-Prozesses beschreibt, dargestellt werden. Durch Untersuchung der reversiblen und irreversiblen Beiträge der Domänenwandbewegung konnte ausgeschlossen werden, dass die Ermüdungserscheinungen durch Änderung der Nukleationsrate der Domänen bedingt ist. Vielmehr entwickelt sich durch die Umlagerung der Ladungsträger nicht nur das beobachtete Offset-Feld, sondern es entsteht ein leichter Klemmdruck auf die Domänenwände, der die Bewegung der Wände zusätzlich behindert. Dieses Modell konnte weiterhin durch Untersuchungen am Transmissionselektronenmikroskop bestätigt werden. In unipolar ermüdeten Proben zeigten sich die Domänen stabil gegen den Elektronenstrahl, wohingegen sie in einer nicht ermüdeten Probe leicht durch diesen bewegt und Unterstrukturen wie Mikro- und Nanodomänen induziert werden konnten. Die TEM-Aufnahmen zeigten weiterhin, dass sich in den unipolar ermüdeten Proben vermehrt Risse gebildet hatten. Diese können die lokale Feldverteilung beeinflussen und somit einen Beitrag zur Veränderung des Schaltverhaltens leisten.

Weiterhin wurde das Ermüdungsverhalten von nicht-kommerziellen PZT-Proben durch unipolare Zyklierung bei Raumtemperatur untersucht. Die Proben waren mit unterschiedlichen Lanthan- und Eisen-Konzentrationen codotiert. Solches Material enthält nachweislich Defektdipole, zeigt aber keinerlei Alterungsverhalten. Die Kompositionen mit Eisen wiesen einen deutlich stärkeren Anstieg des Offset-Feldes innerhalb der ersten 1000 unipolaren Zyklen auf als die Komposition, die nur mit Lanthan dotiert war. Diese Entwicklung kann zum einen der erhöhten Leitfähigkeit in mit Eisen dotierten Proben zugesprochen werden. Diese führt zur schnelleren Abkompensation der Depolarisationsfelder und damit zur stärkeren Entwicklung des Offset-Feldes. Zum anderen kann der Beitrag durch die Umorientierung von Defektdipolen, die in diesem Materialien durch EPR-Untersuchungen nachgewiesen wurden [Erd07; Erd08], nicht vernachlässigt werden. Diese findet bereits auf einer Zeitskala von 10^1 – 10^2 s statt. Durch die unipolare Zyklierung kommt es somit zur Ausrichtung der Defektdipole

in Richtung des Zyklierfeldes. Diese Vorzugsrichtung wird jedoch durch die bipolare Messung wieder aufgehoben und im nächsten Zyklierschritt erneut induziert. Daher liefern die Defektdipole einen konstanten Beitrag zum Offset-Feld, der sich insbesondere im Bereich niedriger Zyklenzahlen bemerkbar macht. Die generelle Dynamik der Ermüdung kann – entsprechend des Modells für Proben ohne Defektdipole – der Anlagerung von Ladungsträgern an Korngrenzen zugeschrieben werden.

Alterungsuntersuchungen wurden an mit Eisen dotierten PZT-Proben durchgeführt. Da sich die Charakteristika der Alterung abhängig vom Polungszustand unterscheiden, wurde die zeitliche Entwicklung der Alterung an zuvor thermisch entalterten Proben sowohl im gepolten als auch im ungepolten Zustand untersucht. Weiterhin wurde dem Einfluss von bipolarer elektrischer Zyklierung auf stark gealterte Proben nachgegangen. Dieser Prozess kann als „Elektrische Entalterung“ bezeichnet werden. Die Ergebnisse legen nahe, dass es für Alterungs- und Entalterungsuntersuchungen zwischen zwei Fällen zu unterscheiden gilt.

Wurden die Proben vor den Messungen thermisch entaltert und dann schnell auf Raumtemperatur abgeschreckt, so können sich zunächst keine Defektassoziate aus Eisenionen und Sauerstoffleerstellen bilden, da dieser Prozess bei Raumtemperatur viel Zeit benötigt. Das dennoch beobachtete Alterungsverhalten wird daher sowohl im gepolten als auch im ungepolten Zustand durch die Umlagerung und Agglomeration von freien Ladungsträgern an z.B. Korngrenzen bestimmt. Mit Hilfe eines analytischen Modells, das auf der Drift von Sauerstoffleerstellen basiert, konnte für den Fall der zeitlichen Alterung gepolter Proben eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen erzielt werden.

Wurden die Proben langsam auf Raumtemperatur abgekühlt, so ist davon auszugehen, dass sich alle Eisenionen in Defektkomplexen mit Sauerstoffleerstellen befinden. Die geklemmte Domänenstruktur kann durch bipolare elektrische Zyklierung wieder beweglich gemacht werden. Dies zeigt sich insbesondere darin, dass die Einschnürung der Polarisationshysteresse verschwindet. Die Dynamik des Prozesses abhängig von der Eisenkonzentration legt nahe, dass in diesem Fall die Defektdipole die dominierende Rolle spielen.

Die Umlagerung und Agglomeration von freien Ladungsträgern kann somit als zentraler Mechanismus sowohl für die Ermüdung als auch für die Alterung von Keramiken, in welchen sich keine Defektassoziate bilden konnten oder keine existieren, identifiziert werden. Sind jedoch Defektdipole im Material vorhanden, so beeinflussen sie die Degradation durch unipolare Zyklierung mit einem konstanten Beitrag zum Offset-Feld. Im Fall der elektrischen Entalterung konnte die Umlagerung von Defektdipolen sogar als dominanter Mechanismus identifiziert werden.

Die unipolare Zyklierung der bleifreien Proben ergab, dass sich die Degradation von BNT-BT sowohl aus Effekten der unipolaren Zyklierung als auch aus Ermüdungseffekten durch die bipolare Messung zusammensetzt. Proben, denen Kupferoxid zugesetzt worden war, ermüdeten deutlich weniger als reine BNT-BT-Keramiken. Die Ermüdungscharakteristika können

durch Anlagerung von Ladungsträgern an Barrieren in der Probe (unipolarer Effekt) oder an geladenen Domänenwänden (bipolarer Effekt) erklärt werden. Allerdings ist auch zu beachten, dass es in BNT-BT-Proben, die kein Kupfer enthalten, durch Anlegen eines elektrischen Feldes zu einer irreversiblen Änderung der Kristallsymmetrie kommt, während Proben, denen Kupferoxid zugesetzt wurde, keine Symmetrieänderung erfahren. Diese Eigenschaft ist der Ausgangspunkt eines neuen Modellansatzes, der die Effekte der bipolaren Ermüdung durch Unterdrückung von Schaltprozessen bedingt durch eine feldinduzierte Symmetrieänderung beschreibt.

Literaturverzeichnis

- [Arl88] ARLT, G. ; NEUMANN, H.: Internal bias in ferroelectric ceramics: origin and time dependence. In: *Ferroelectrics* 87 (1988), S. 109–120
- [Arl94] ARLT, G. ; BÖTTGER, U. ; WITTE, S.: Dielectric dispersion of ferroelectric ceramics and single crystals at microwave frequencies. In: *Annalen der Physik* 3 (1994), S. 578–588
- [Ayg01] AYGUAVIVES, F. ; AGIUS, B. ; EA-KIM, B. ; VICKRIDGE, I.: Oxygen Transport during annealing of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films in O_2 gas and its effect on their conductivity. In: *Journal of Materials Research* 16 (2001), Nr. 10, S. 3005–3008
- [Bal06a] BALKE, N.: *Ermüdung von $\text{Pb}(\text{Zr, Ti})\text{O}_3$ für unterschiedliche elektrische Belastungsformen*, Technische Universität Darmstadt, Diss., 2006
- [Bal06b] BALKE, N. ; LUPASCU, D.C. ; GRUVERMAN, A. ; BLAIR, T.: Thickness profiles through fatigued bulk ceramic lead zirconate titanate. In: *Journal of Applied Physics* 100 (2006), S. 114117
- [Bal07a] BALKE, N. ; KUNGL, H. ; GRANZOW, T. ; LUPASCU, D.C. ; HOFFMANN, M. J. ; RÖDEL, J.: Bipolar fatigue caused by field screening in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ceramics. In: *Journal of the American Ceramic Society* 90 (2007), Nr. 12, S. 3869–3874
- [Bal07b] BALKE, N. ; LUPASCU, D.C. ; GRANZOW, T. ; RÖDEL, J.: Fatigue of lead zirconate titanate ceramics I: unipolar and DC loading. In: *Journal of the American Ceramic Society* 90 (2007), Nr. 4, S. 1081–1087
- [Bal07c] BALKE, N. ; LUPASCU, D.C. ; GRANZOW, T. ; RÖDEL, J.: Fatigue of lead zirconate titanate ceramics II: sesquipolar loading. In: *Journal of the American Ceramic Society* 90 (2007), Nr. 4, S. 1088–1093
- [Bal09] BALKE, N. ; GRANZOW, T. ; RÖDEL, J.: Degradation of lead-zirconate-titanate ceramics under different dc loads. In: *Journal of Applied Physics* 105 (2009), S. 104105
- [BC74] BAR-CHAIM, N. ; BRUNSTEIN, M. ; GRÜNBERG, J. ; SEIDMAN, A.: Electric field dependence of the dielectric constant of PZT ferroelectric ceramics. In: *Journal of Applied Physics* 45 (1974), Nr. 6, S. 2398–2405

-
- [Bes00] BEST, C. ; GRIEPENKERL, K. ; HOFMAN, C. ; HARTNACK, C. ; ANDREEFF, A. ; STÖCKER, H. (Hrsg.): *Taschenbuch der Physik*. 4. Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt am Main, 2000
- [Bol99] BOLTEN, D. ; LOHSE, O. ; GROSSMANN, M. ; WASER, R.: Reversible and irreversible domain wall contributions to the polarization in ferroelectric thin films. In: *Ferroelectrics* 221 (1999), S. 251–257
- [Bol00] BOLTEN, D. ; BÖTTGER, U. ; SCHNELLER, T. ; GROSSMANN, M. ; LOHSE, O. ; WASER, R.: Reversible and irreversible processes in donor-doped $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$. In: *Applied Physics Letters* 77 (2000), Nr. 23, S. 3830–3832
- [Bol03] BOLTEN, D. ; BÖTTGER, U. ; WASER, R.: Reversible and irreversible polarization processes in ferroelectric ceramics and thin films. In: *Journal of Applied Physics* 93 (2003), Nr. 3, S. 1735–1742
- [Bol04] BOLTEN, D. ; BÖTTGER, U. ; WASER, R.: Reversible and irreversible piezoelectric and ferroelectric response in ferroelectric ceramics and thin films. In: *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004), S. 725–732
- [Bou04] BOUKAMP, B.A. ; PHAN, M.T.N. ; BLANK, D.H.A. ; BOUWMEESTER, H.J.M.: Ionic and electronic conductivity in lead-zirconate-titanate (PZT). In: *Solid State Ionics* 170 (2004), S. 239–254
- [Bra99] BRAZIER, M. ; MANSOUR, S. ; MCELFFRESH, A.: Ferroelectric fatigue of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films measured in atmospheres of varying oxygen concentration. In: *Applied Physics Letters* 74 (1999), Nr. 26, S. 4032–4033
- [Car78] CARL, K. ; HÄRDTL, K.H.: Electrical after-effects in $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ ceramics. In: *Ferroelectrics* 17 (1978), S. 473–486
- [Cla07] CLAUSTHAL, TU: Dipolmoment und Molrefraktion Fortgeschrittenenpraktikum Versuch 9 und 10 / TU Clausthal. 2007. – Forschungsbericht
- [Col98] COLLA, E.L. ; TAYLOR, D.V. ; TAGANTSEV, A.K. ; SETTER, N.: Discrimination between bulk and interface scenarios for the suppression of the switchable polarization (fatigue) in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films capacitors with Pt electrodes. In: *Applied Physics Letters* 72 (1998), Nr. 19, S. 2478–2480
- [Dam96] DAMJANOVIC, D. ; DEMARTIN, M.: The Rayleigh law in piezoelectric ceramics. In: *Journal of Physics D-Applied Physics* 29 (1996), Nr. 7, S. 2057–2060
- [Dam97a] DAMJANOVIC, Dragan: Logarithmic frequency dependence of the piezoelectric effect due to pinning of ferroelectric-ferroelastic domain walls. In: *Phys. Rev. B* 55 (1997), Nr. 2

-
- [Dam97b] DAMJANOVIC, Dragan: Stress and frequency dependency of the direct piezoelectric effect in ferroelectric ceramics. In: *Journal of Applied Physics* 82 (1997), Nr. 4, S. 1788–1797
- [Dam98] DAMJANOVIC, D.: Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics. In: *Reports on Progress in Physics* 61 (1998), S. 1267–1324
- [Dan09] DANIELS, J. E. ; JO, W. ; RÖDEL, J. ; JONES, J. L.: Electric-field-induced phase transformation at a lead-free morphotropic phase boundary: Case study in a 93 % (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-7 %BaTiO₃ piezoelectric ceramic. In: *Applied Physics Letters* 95 (2009), S. 032904
- [Dim94] DIMOS, D. ; WARREN, W.L. ; SINCLAIR, M.B. ; TUTTLE, B.A. ; SCHWARTZ, R.W.: Photo-induced hysteresis changes and optical storage in (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ thin films and ceramics. In: *Journal of Applied Physics* 76 (1994), S. 4305–4315
- [Du98] DU, X. ; CHEN, I.W.: Model experiments on fatigue of Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ ferroelectric thin films. In: *Applied Physics Letters* 72 (1998), Nr. 15, S. 1923–1925
- [Ehm10] EHMKE, M. ; GLAUM, J. ; JO, W. ; GRANZOW, T. ; RÖDEL, J.: Stabilization of the Fatigue Resistant Phase by CuO-Addition in (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-BaTiO₃. eingereicht (2010)
- [Eic07] EICHEL, R. A.: Defect structure of oxide ferroelectrics-valence state, site of incorporation, mechanisms of charge compensation and internal bias fields. In: *Journal of Electroceramics* 19 (2007), S. 9–21
- [Eic09] EICHEL, R.-A. ; ERÜNAL, E. ; DRAHUS, M. D. ; SMYTH, D. M. ; TOL, J. van ; ACKER, J. ; KUNGL, H. ; HOFFMANN, M. J.: Local variations in defect polarization and covalent bonding in ferroelectric Cu²⁺-doped PZT and KNN functional ceramics at the morphotropic phase boundary. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 11 (2009), S. 8698–8705
- [Eic10] EICHEL, R.: *Private Kommunikation*. 2010
- [Erd07] ERDEM, E. ; EICHEL, R.-A. ; KUNGL, H. ; HOFFMANN, M. J. ; OZAROWSKI, A. ; TOL, H. van ; BRUNEL, L. C.: Local symmetry-reduction in tetragonal (La,Fe)-codoped Pb[Zr_{0.4}Ti_{0.6}]O₃ piezoelectric ceramics. In: *Physica Scripta* T129 (2007), S. 12–16
- [Erd08] ERDEM, E. ; DRAHUS, M.D. ; EICHEL, R.A. ; KUNGL, H. ; HOFFMANN, M.J. ; OZAROWSKI, A. ; TOL, J. van ; BRUNEL, L.C.: Defect structure in "soft" (Gd,Fe)-codoped PZT 52.5/47.5 piezoelectric ceramics. In: *Functional Materials Letters* 1 (2008), Nr. 1, S. 7–11

-
- [Erh07] ERHART, P. ; EICHEL, R.A. ; TRÄSKELIN, P. ; ALBE, K.: Association of oxygen vacancies with impurity metal ions in lead titanate. In: *Physical Review B* 76 (2007), S. 174116
- [Erh10] ERHART, P. ; TRÄSKELIN, P. ; ALBE, K.: *Kinetic model for the redistribution of oxygen vacancies in a tetragonal ferroelectric*. 2010. – wird eingereicht
- [Far08] FAROOQ, M. U. ; VILLAUERRUTIA, R. ; MACLAREN, I. ; KUNGL, H. ; HOFFMANN, M. J. ; FUNDENBERGER, J. J. ; BOUZY, E.: Using EBSD and TEM-Kikuchi patterns to study local crystallography at the domain boundaries of lead zirconate titanate. In: *Journal of Microscopy* 230 (2008), S. 445–454
- [Fra70] FRASER, D.B. ; MALDONADO, J.R.: Improved aging and switching of lead zirconate-lead titanate ceramics with indium electrodes. In: *Journal of Applied Physics* 41 (1970), Nr. 5, S. 2172–2176
- [Gar05] GARCIA, J.E. ; PÉREZ, R. ; ALBAREDA, A.: Contribution of reversible processes to the non-linear dielectric response in hard lead zirconate titanate ceramics. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 17 (2005), S. 7142–7150
- [Gar07] GARCIA, J.E. ; PÉREZ, R. ; ALBAREDA, A. ; EIRAS, J.A.: Non-linear dielectric and piezoelectric response in undoped and Nb⁵⁺ or Fe³⁺ doped PZT ceramic system. In: *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007), S. 4029–4032
- [Gar08] GARCIA, J.E. ; PÉREZ, R. ; OCHOA, D.A. ; ALBAREDA, A. ; E.H. LENTE ; EIRAS, J.A.: Evaluation of domain wall motion in lead zirconate titanate ceramics by nonlinear response measurements. In: *Journal of Applied Physics* 103 (2008), S. 054108
- [Gen07] GENENKO, Y.A. ; LUPASCU, D.C.: Drift of charged defects in local fields as aging mechanism in ferroelectrics. In: *Physical Review B* 75 (2007), Nr. 184107
- [Gen08] GENENKO, Y.A.: Space-charge mechanism of aging in ferroelectrics: An analytically solvable two-dimensional model. In: *Physical Review B* 78 (2008), S. 214103
- [Gen09] GENENKO, Y.A. ; GLAUM, J. ; HIRSCH, O. ; KUNGL, H. ; M.J. HOFFMANN ; GRANZOW, T.: Aging of poled ferroelectric ceramics due to relaxation of random depolarization fields by space-charge accumulation near grain boundaries. In: *Physical Review B* 80 (2009), Nr. 22, S. 224109
- [Gro00] GROSSMANN, M. ; BOLTEN, D. ; LOHSE, O. ; BOETTGER, U. ; WASER, R. ; TIEDKE, S.: Correlation between switching and fatigue in PbZr_{0.3}Ti_{0.7}O₃ thin films. In: *Applied Physics Letters* 77 (2000), Nr. 12, S. 1894–1896

-
- [Gro02a] GROSSMANN, M. ; LOHSE, O. ; BOLTEN, D. ; BOETTGER, U. ; SCHNELLER, T. ; WASER, R.: Interface-related decrease of the permittivity in $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ thin films. In: *Applied Physics Letters* 80 (2002), Nr. 8, S. 1427–1429
- [Gro02b] GROSSMANN, M. ; LOHSE, O. ; BOLTEN, D. ; BOETTGER, U. ; SCHNELLER, T. ; WASER, R.: The interface screening model as origin of imprint in $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ thin films. I. Dopant, illumination and bias dependence. In: *Journal of Applied Physics* 92 (2002), Nr. 5, S. 2680–2687
- [Gro02c] GROSSMANN, M. ; LOHSE, O. ; BOLTEN, D. ; BOETTGER, U. ; WASER, R.: The interface screening model as origin of imprint in $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ thin films. II. Numerical simulation and verification. In: *Journal of Applied Physics* 92 (2002), Nr. 5, S. 2688–2696
- [Gui05] GUIFFARD, B. ; BOUCHER, E. ; EYRAUD, L. ; LEBRUN, L. ; GUYOMAR, D.: Influence of donor co-doping by niobium or fluorine on the conductivity of Mn doped and Mg doped PZT ceramics. In: *Journal of the European Ceramic Society* 25 (2005), Nr. 12, S. 2487–2490
- [Hal99a] HALL, D. A.: Rayleigh behaviour and the threshold field in ferroelectric ceramics. In: *Ferroelectrics* 223 (1999), S. 319–328
- [Hal99b] HALL, D. A. ; STEVENSON, P. J.: High field dielectric behaviour of ferroelectric ceramics. In: *Ferroelectrics* 228 (1999), S. 139–158
- [Hal01] HALL, D. A.: Nonlinearity in piezoelectric ceramics. In: *Journal of Materials Science* 36 (2001), Nr. 3, S. 4575 – 4601
- [Heb02] HEBBEKER, RWTH A. Physik II I. Physik II: *Elektrostatik*. online unter: <http://web.physik.rwth-aachen.de/hebbeker/>, 2002
- [Hir07] HIRUMA, Y. ; WATANABE, Y. ; NAGATA, H. ; TAKENAKA, T.: Phase Transition Temperatures of Divalent and Trivalent Ions Substituted $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ Ceramics. In: *Key Engineering Materials* 350 (2007), S. 93–96
- [Jaf71] JAFFE ; COOK ; JAFFE: *Piezoelectric Ceramics*. Academic Press Limited, 1971
- [Jia93] JIANG, Q.Y. ; CROSS, L.E.: Effects of porosity on electric fatigue behaviour in PLZT and PZT ferroelectric ceramics. In: *Journal of Materials Science* 28 (1993), Nr. 16, S. 4536–4543
- [Jia94a] JIANG, Q. ; CAO, W. ; CROSS, L.E.: Electric Fatigue in Lead Zirconate Titanate Ceramics. In: *Journal of the American Ceramic Society* 77 (1994), Nr. 1, S. 211–215

- [Jia94b] JIANG, Q.Y. ; SUBBARAO, E.C. ; CROSS, L.E.: Effect of composition and temperature on electric fatigue of La-doped lead zirconate titanate ceramics. In: *Journal of Applied Physics* 75 (1994), Nr. 11, S. 7433–7444
- [Jia94c] JIANG, Q.Y. ; SUBBARAO, E.C. ; CROSS, L.E.: Grain size dependence of electric fatigue behavior of hot pressed PLZT ferroelectric ceramics. In: *Acta Metallurgica et Materialia* 42 (1994), Nr. 11, S. 3687–3694
- [Jo10a] JO, W. ; DANIELS, J. E. ; JONES, J. L. ; TAN, X. ; THOMAS, P. A. ; DAMJANOVIC, D. ; RÖDEL, J.: Evolving morphotropic phase boundary in lead-free $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 piezoceramics. In: *Journal of Applied Physics* eingereichte Publikation (2010)
- [Jo10b] JO, W. ; ERDEM, E. ; EICHEL, R.-A. ; GLAUM, J. ; GRANZOW, T. ; DAMJANOVIC, D. ; RÖDEL, J.: Effect of Nb-donor and Fe-acceptor dopants in $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 - $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ lead-free piezoceramics. In: *Journal of Applied Physics* 108 (2010), S. 014110
- [Kal91] KALA: Electronic properties of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ solid solutions. In: *Phase Transitions* 36 (1991), S. 65–88
- [Kam08] KAMEL, T.M. ; WITH, G. de: Poling of hard ferroelectric PZT ceramics. In: *Journal of the European Ceramics Society* 28 (2008), S. 1827–1838
- [Kle09] KLEEBE, H.-J. ; LAUTERBACH, S. ; SILVESTRONI, L. ; KUNGL, H. ; HOFFMANN, M. ; ERDEM, E. ; EICHEL, R.-A.: Formation of magnetic grains in ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4})\text{O}_3$ ceramics doped with Fe^{3+} above the solubility limit. In: *Applied Physics Letters* 94 (2009), S. 142901
- [Lam78] LAMBECK, P.V. ; JONKER, G.H.: Ferroelectric domain stabilization in BaTiO_3 by bulk ordering of defects. In: *Ferroelectrics* 22 (1978), S. 729–731
- [Lee93] LEE, Y.Y. ; WU, L. ; LIANG, C.K. ; WU, T.S.: Electrical conductivity in PZT and PT type piezoceramics. In: *Ferroelectrics* 138 (1993), S. 11–22
- [Lee04] LEE ; YI ; HONG: Physical mechanism for orientation dependence of ferroelectric fatigue in $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -5% PbTiO_3 crystals. In: *Journal of Applied Physics* 96 (2004), Nr. 12, S. 7471–7475
- [Len00] LENTE, M.H. ; EIRAS, J.A.: Interrelationship between self-heating and ferroelectric properties in PZT ceramics during polarization reorientation. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 12 (2000), S. 5939–5950

-
- [Len04] LENTE, M.H. ; PICININ, A. ; RINO, J.P. ; EIRAS, J.A.: 90° domain wall relaxation and frequency dependence of the coercive field in the ferroelectric switching process. In: *Journal of Applied Physics* 95 (2004), Nr. 5, S. 2646–2653
- [Li04] LI, H. ; FENG, C. ; YAO, W.: Some effects of different additives on dielectric and piezoelectric properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 morphotropic-phase-boundary composition. In: *Materials Letters* 58 (2004), Nr. 7-8, S. 1194–1198
- [Li05] LI, J. Y. ; ROGAN, R. C. ; ÜSTÜNDAG, E. ; BHATTACHARYA, K.: Domain switching in polycrystalline ferroelectric ceramics. In: *Nature Materials* 4 (2005), S. 776–81
- [Li06] LI, F.X. ; FANG, D.N. ; LIU, Y.M.: Domain switching anisotropy in poled lead titanate zirconate ceramics under orthogonal electromechanical loading. In: *Journal of Applied Physics* 100 (2006), S. 84101–84105
- [Lup04] LUPASCU, D.C. ; FEDOSOV, S. ; VERDIER, C. ; RÖDEL, J. ; SEGGERN, H. von: Stretched exponential relaxation in perovskite ferroelectrics after cyclic loading. In: *Journal of Applied Physics* 95 (2004), Nr. 3, S. 1386–1390
- [Lup05] LUPASCU, D.C. ; RÖDEL, J.: Fatigue in bulk lead zirconate titanate actuator materials. In: *Advanced Engineering Materials* 7 (2005), Nr. 10, S. 882–898
- [Lup06] LUPASCU, D.C. ; GENENKO, Y.A. ; BALKE, N.: Aging in ferroelectrics. In: *Journal of the American Ceramic Society* 89 (2006), Nr. 1, S. 224–229
- [Mil90] MILLER, S.L. ; NASBY, R.D. ; SCHWANK, J.R. ; RODGERS, M.S. ; DRESSENDORFER, P.V.: Device modeling of ferroelectric capacitors. In: *Journal of Applied Physics* 68 (1990), Nr. 12, S. 6463–6471
- [Mor01] MORRISON, F.D. ; COATS, A.M. ; SINCLAIR, D.C. ; WEST, A.R.: Charge compensation mechanisms in La-doped BaTiO_3 . In: *Journal of Electroceramics* 6 (2001), S. 219–232
- [Mor05] MOROZOV, M. ; DAMJANOVIC, D. ; SETTER, N.: The nonlinearity and subswitching hysteresis in hard and soft PZT. In: *Journal of the European Ceramic Society* 25 (2005), S. 2483–2486
- [Nuf00] NUFFER, J. ; LUPASCU, D.C. ; RÖDEL, J.: Damage evolution in ferroelectric PZT induced by bipolar electric cycling. In: *Acta Materialia* 48 (2000), S. 3783–3794
- [Nuf02] NUFFER, J. ; LUPASCU, D.C. ; RÖDEL, J.: Stability of pinning centers in fatigued lead zirconate titanate. In: *Applied Physics Letters* 80 (2002), Nr. 6, S. 1049–1051
- [Pan92] PAN, W. ; YUE, C.F. ; TOSYALI, O.: Fatigue of ferroelectric polarization and the electric field induced strain in lead lanthanum zirconate titanate ceramics. In: *Journal of the American Ceramic Society* 75 (1992), Nr. 6, S. 1534–1540

- [Ple56] PLESSNER, K.W.: Ageing of the dielectric properties of barium titanate ceramics. In: *Proceedings of the Physical Society Section B* 69 (1956), Nr. 12, S. 1261
- [Pri78] PRISEDSKY, V.V. ; SHISHKOVSKY, V.I. ; KLIMOV, V.V.: High-temperature electrical conductivity and point defects in lead zirconate-titanate. In: *Ferroelectrics* 17 (1978), S. 465–468
- [Ran05] RANJAN, R. ; DVIWED, A.: Structure and dielectric properties of $(\text{Na}_{0.50}\text{Bi}_{0.50})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$: $0 \leq x \leq 0.10$. In: *Solid State Communications* 135 (2005), Nr. 6, S. 394–399
- [Ray87] RAYLEIGH, Lord: XXV. Notes on Electricity and Magnetism.–III. On the Behaviour of Iron and Steel under the Operation of Feeble Magnetic Forces. In: *Philosophical Magazine and Journal of Science* 23 (1887), Nr. 142, S. 225–2245
- [Ray94] RAYMOND, M.V. ; SMYTH, D.M.: Defect chemistry and transport properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$. In: *Integrated Ferroelectrics* 4 (1994), S. 145–154
- [Ray96] RAYMOND, M.V. ; SMYTH, D.M.: Defects and charge transport in perovskite ferroelectrics. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 57 (1996), Nr. 10, S. 1507–1511
- [Röd09] RÖDEL, J. ; JO, W. ; SEIFERT, K. T. P. ; ANTON, E.-M. ; GRANZOW, T. ; DAMJANOVIC, D.: Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics. In: *Journal of the American Ceramic Society* 92 (2009), Nr. 6, S. 1153–1177
- [Rob92] ROBELS, U. ; SCHNEIDER-STOERMANN, L. ; ARLT, G.: Domain wall trapping as a result of internal bias fields. In: *Ferroelectrics* 133 (1992), S. 223–228
- [Rob93] ROBELS, U. ; ARLT, G.: Domain wall clamping in ferroelectrics by orientation of defects. In: *Journal of Applied Physics* 73 (1993), Nr. 7, S. 3454–3460
- [Rob95] ROBELS, U. ; CALDERWOOD, J.H. ; ARLT, G.: Shift and deformation of the hysteresis curve of ferroelectrics by defects: an electrostatic model. In: *Journal of Applied Physics* 77 (1995), Nr. 8
- [Sch10] SCHMITT, L.: *Private Kommunikation*. 2010
- [Shu96] SHUR, V.Y.: Fast polarization reversal process: Evolution of ferroelectric domain structure in thin films. In: *Ferroelectric Thin Films: Synthesis and Basic Properties*, C. Paz de Araujo, J.F. Scott, G.W. Taylor, Eds., *Ferroelectricity and Related Phenomena*, Vol. 10, Gordon and Breach, Amsterdam, 1996, S. 153–192

-
- [Shv05] SHVARTSMAN, V.V. ; KHOLKIN, A.L. ; VERDIER, C. ; LUPASCU, D.C.: Fatigue-induced evolution of domain structure in ferroelectric lead zirconate titanate ceramics investigated by piezoresponse force microscopy. In: *Journal of Applied Physics* 98 (2005), Nr. 094109
- [Smy96] SMYTH, D.M.: Defect structure in perovskite titanates. In: *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 1 (1996), S. 692–697
- [Son74] SONIN ; STRUKOW ; SCHMIDT, G. (Hrsg.): *Einführung in die Ferroelektrizität*. Akademie Verlag, Berlin, 1974
- [Son97] SONG, T.K. ; AGGARWAL, S. ; PRAKASH, A.S. ; YANG, B. ; RAMESH, R.: Activation field of ferroelectric (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ thin film capacitor. In: *Applied Physics Letters* 71 (1997), Nr. 15, S. 2211–2213
- [Spe08] SPEKTRUM, Akademischer Verlag: *Antiferroelektrizität*. online unter: <http://www.wissenschaft-online.de/abo/lexikon/physik/601>, 2008
- [Str98] STRUKOV ; LEVANYUK: *Ferroelectric Phenomena in Crystals - Physical Foundations*. Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 1998
- [Tag01] TAGANTSEV, A.K. ; STOLICHNOV, I. ; COLLA, E.L. ; SETTER, N.: Polarization fatigue in ferroelectric films: basic experimental findings, phenomenological scenarios, and microscopic features. In: *Journal of Applied Physics* 90 (2001), Nr. 3, S. 1387–1402
- [Tak70] TAKAHASHI, M.: Space Charge Effect in Lead Zirconate Titanate Ceramics Caused by the Addition of Impurities. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 9 (1970), Nr. 10, S. 1235–1246
- [Tak71] TAKAHASHI, M.: Electrical Resistivity of Lead Zirconate Titanate Ceramics Containing Impurities. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 10 (1971), Nr. 5, S. 643–652
- [Tak82] TAKAHASHI, S.: Effects of Impurity Doping in Lead Zirconate-Titanate Ceramics. In: *Ferroelectrics* 41 (1982), S. 143–156
- [Tia02] TIAN, S. ; LI, X.B. ; LIU, F.: Influence of temperature on electrical fatigue of 0.3PZN-0.7PZT piezoelectric ceramics. In: *Key Engeneering Materials* 224-226 (2002), S. 99–104
- [Uch67] UCHIDA, N. ; IKEDA, T.: Electrostriction in Perovskite-Type Ferroelectric Ceramics. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 6 (1967), S. 1079–1088
- [Uch98] UCHINO, K.: Materials issues in design and performance of piezoelectric actuators: An overview. In: *Acta Materialia* 46 (1998), S. 3745–3753

-
- [Ver02] VERDIER, C. ; LUPASCU, D.C. ; RÖDEL, J.: Stability of defects in lead zirconate titanate after unipolar fatigue. In: *Applied Physics Letters* 81 (2002), Nr. 14, S. 2596–2598
- [Ver03] VERDIER, C. ; LUPASCU, D.C. ; RÖDEL, J.: Unipolar fatigue of ferroelectric PZT. In: *Journal of the European Ceramic Society* 23 (2003), S. 1409–1415
- [Ver04] VERDIER, C. ; LUPASCU, D.C. ; SEGGERN, H. von ; RÖDEL, J.: Effect of thermal annealing on switching dynamics of fatigued bulk lead zirconate titanate. In: *Applied Physics Letters* 85 (2004), Nr. 15, S. 3211–3213
- [Vog95] VOGEL: *Gerthsen Physik*. 20. Springer Verlag Berlin Heidelberg, 1995
- [Vol94] VOLLMAN, M. ; WASER, R.: Grain Boundary Defect Chemistry of Acceptor-Doped Titanates: Space Charge Layer Width. In: *Journal of the American Ceramic Society* 77 (1994), Nr. 1, S. 235–243
- [Wan98] WANG, D. ; FOTINICH, Y. ; CARMAN, G. P.: Influence of temperature on the electro-mechanical and fatigue behavior of piezoelectric ceramics. In: *Journal of Applied Physics* 83 (1998), Nr. 10, S. 5342–5350
- [Wan03] WANG, X. ; CHAN, H. L.-W. ; CHOY, C.I.: Piezoelectric and dielectric properties of CeO₂-added (Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃ lead-free ceramics. In: *Solid State Communications* 125 (2003), Nr. 7-8, S. 395–399
- [War94] WARREN, W.L. ; DIMOS, D. ; TUTTLE, B.A. ; NASBY, R.D. ; PIKE, G.E.: Electronic domain pinning in Pb(Zr,Ti)O₃ thin films and its role in fatigue. In: *Applied Physics Letters* 65 (1994), Nr. 8, S. 1018–1020
- [War95] WARREN, W.L. ; DIMONS, D. ; PIKE, G.E. ; VANHEUSDEN, K. ; RAMESH, R.: Alignment of defect dipoles in polycrystalline ferroelectrics. In: *Applied Physics Letters* 67 (1995), S. 1689–1691
- [War96a] WARREN, W.L. ; AL-SHAREEF, H.N. ; DIMOS, D. ; TUTTLE, B.A.: Driving force behind voltage shifts in ferroelectric materials. In: *Applied Physics Letters* 68 (1996), Nr. 12, S. 1681–1683
- [War96b] WARREN, W.L. ; DIMOS, D. ; WASER, R.M.: Degradation Mechanisms in Ferroelectric and High-Permittivity Perovskites. In: *MRS Bulletin* (1996), S. 40–45
- [Wes69] WESTON, T. B. ; WEBSTER, A. H. ; MCNAMARA, V. M.: Lead Zirconate- Lead Titanate Piezoelectric Ceramics with Iron Oxide Additions. In: *Journal of the American Ceramic Society* 52 (1969), Nr. 5, S. 253–257
- [Wil95] WILCOX, N. ; RAVIKUMAR, V. ; RODRIGUES, R.P. ; DRAVID, V.P. ; VOLLMANN, M. ; WASER, R. ; SONI, K.K. ; ADRIAENS, A.G.: Investigation of grain boundary segregation

-
- in acceptor and donor doped strontium titanate. In: *Solid State Ionics* 75 (1995), S. 127–136
- [Yan99] YANG, T. J. ; GOPALAN, Venkatraman ; SWART, P. J. ; MOHIDEEN, U.: Direct Observation of Pinning and Bowing of a Single Ferroelectric Domain Wall. In: *Physical Review Letters* 82 (1999), Nr. 20, S. 4106–4109
- [Yu07] YU, L. ; YU, S.W. ; FENG, X.Q.: Effects of electric fatigue on the butterfly curves of ferroelectric ceramics. In: *Materials Science and Engineering A* 459 (2007), S. 273–277
- [Zha83] ZHANG, X.L. ; CHEN, Z.X. ; CROSS, L.E. ; SCHULZE, W.A.: Dielectric and piezoelectric properties of modified lead titanate zirconate ceramics from 4.2 to 300K. In: *Journal of Materials Science* 18 (1983), S. 968–972
- [Zha88] ZHANG, Q.M. ; PAN, W.Y. ; JANG, S.J. ; CROSS, L.E.: Domain wall excitations and their contributions to the weak-signal response of doped lead zirconate titanate ceramics. In: *Journal of Applied Physics* 64 (1988), Nr. 11, S. 6445–6451
- [Zha94] ZHANG, Q.M. ; WANG, H. ; KIM, N. ; CROSS, H.E.: Direct evaluation of domain-wall and intrinsic contributions to the dielectric and piezoelectric response and their temperature dependence on lead zirconate-titanate ceramics. In: *Journal of Applied Physics* 75 (1994), Nr. 1, S. 1
- [Zha01a] ZHANG ; LI ; QI ; GUI: Frequency spectrum of ferroelectric fatigue in PLZT ceramics. In: *Ferroelectrics* 259 (2001), S. 109–114
- [Zha01b] ZHANG, N. ; LI, L. ; GUI, Z.: Frequency dependence of ferroelectric fatigue in PLZT ceramics. In: *Journal of the European Ceramic Society* 21 (2001), Nr. 5, S. 677–681
- [Zha01c] ZHANG, N. ; LI, L. ; GUI, Z.: Improvement of electric fatigue in PLZT ferroelectric capacitors due to zirconia incorporation. In: *Materials Chemistry and Physics* 72 (2001), S. 5–10
- [Zha01d] ZHANG, N. ; LI, L. ; GUI, Z.: Influence of silver addition on electric fatigue properties in PLZT ferroelectric ceramics. In: *Journal of Materials Science Letters* 20 (2001), S. 675–676
- [Zha05a] ZHANG, Y. ; BATURIN, I.S. ; LUPASCU, D.C. ; AULBACH, E. ; KHOLKIN, A.L. ; SHUR, V.Ya. ; RÖDEL, J.: Evolution of bias field and offset piezoelectric coefficient in bulk lead zirconate titanate with fatigue. In: *Applied Physics Letters* 86 (2005), Nr. 012910

-
- [Zha05b] ZHANG, Y. ; LUPASCU, D.C. ; AULBACH, E. ; BATURIN, I. ; BELL, A. ; RÖDEL, J.: Heterogeneity of fatigue in bulk lead zirconate titanate. In: *Acta Materialia* 53 (2005), S. 2203–2213
- [Zha08a] ZHANG, S.-T. ; KOUNGA, A. B. ; AULBACH, E. ; GRANZOW, T. ; JO, W. ; GRANZOW, T. ; KLEEBE, H.-J. ; RÖDEL, J.: Lead-free piezoceramics with giant strain in the system $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$. I. Structure and room temperature properties. In: *Journal of Applied Physics* 103 (2008), S. 034107
- [Zha08b] ZHANG, S.-T. ; KOUNGA, A. B. ; AULBACH, E. ; JO, W. ; GRANZOW, T. ; EHRENBERG, H. ; RÖDEL, J.: Lead-free piezoceramics with giant strain in the system $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$. II. Temperature dependent properties. In: *Journal of Applied Physics* 103 (2008), S. 034108
- [Zho04] ZHOU, L. ; ZIMMERMANN, A. ; ZENG, Y.-P. ; ALDINGER, E.: Bipolar electric fatigue behaviour as a function of field strength in antiferroelectric $(\text{Pb,Ba,La})(\text{Zr,Sn,Ti})\text{O}_3$ ceramics. In: *Journal of Materials Science* 39 (2004), S. 2675–2681
- [Zhu10a] ZHUKOV, S. ; FEDOSOV, S. ; GLAUM, J. ; GRANZOW, T. ; GENENKO, Y.A. ; SEGGERN, H. von: Effect of bipolar electric fatigue on polarization switching in lead-zirconate-titanate ceramics. In: *Journal of Applied Physics* 108 (2010), S. 014105
- [Zhu10b] ZHUKOV, S. ; GENENKO, Y. A. ; HIRSCH, O. ; GLAUM, J. ; GRANZOW, T. ; SEGGERN, H. von: Dynamics of polarization reversal in virgin and fatigued ferroelectric ceramics by inhomogeneous field mechanism. In: *Physical Review B* 82 (2010), S. 014109
- [Zhu10c] ZHUKOV, S. ; GENENKO, Y.A. ; SEGGERN, H. von: Experimental und theoretical investigation on polarization reversal in unfatigued lead-zirconate-titanate ceramic. In: *Journal of Applied Physics* 108 (2010), S. 014106

Abbildungsverzeichnis

2.1	Superposition der Felder zweier Ladungen	11
2.2	Frequenzabhängigkeit der Permittivität	12
2.3	Schema des Dipolschaltens	14
2.4	Verringerung der Feldenergie durch Ausbildung einer Domänenstruktur	15
2.5	Schemata der Klein- und Großsignalhysteresen	16
2.6	Einzelne Schritte des Schaltprozesses	17
2.7	Antiferroelektrische Hysterese	18
2.8	Perowskitstruktur in zwei unterschiedlichen Darstellungen	19
2.9	Phasendiagramm von PZT	20
2.10	Phasendiagramm von BNT-BT	21
3.1	Alterungserscheinungen im gepolten und ungepolten Zustand	22
3.2	Einheitszelle von BaTiO ₃ und Potentialschema	23
3.3	Elektrische Felder an den Stirnseiten von Domänen	24
3.4	Elektrische Ansteuerungssignale	25
3.5	Einfluss der Ermüdung auf die Groß- und Kleinsignalhysteresen	26
3.6	Schematische Darstellung verschiedener Ermüdungseffekte	27
3.7	Ermüdungseffekte durch unipolare Belastung	34
3.8	Modellvorstellungen Offset-Feld	36
4.1	Bandstruktur in PZT	40
4.2	Schottky-Potential an einem Korn-Korn Kontakt	45
5.1	Schaubild reversible und irreversible Prozesse	48
6.1	Schematischer Sawyer-Tower-Aufbau mit Dehnungssensor	57
6.2	Schematischer Kleinsignalaufbau	59
6.3	Schematische Darstellung des unipolaren Zykliaufbaus	60
6.4	Halterung zur Probenzyklisierung im Ölbad	61
6.5	Wichtige Datenpunkte in den gemessenen Hysteresen	63
7.1	Arrheniusgraph von PIC151	67
7.2	Polarisation und Permittivität vor und nach bipolarer Belastung	68
7.3	Die Permittivitäten ϵ_{gs} und ϵ_{33} vor und nach bipolarer Zyklisierung	69
7.4	Vergrößerte Ausschnitte von Abbildung (7.3)	70

7.5	Groß- und Kleinsignalhysteresen vor und nach unipolarer Zyklierung	73
7.6	Temperaturabhängige, unipolare Ermüdung, $E_c^{+/-}$, E_{bias} und $2P_r$	74
7.7	Temperaturabhängige, unipolare Ermüdung, $\Delta S^{+/-}$ und γ_s	75
7.8	Temperaturabhängige, unipolare Ermüdung, $\Delta \epsilon^{+/-}$ und γ_ϵ	76
7.9	Temperaturabhängige, unipolare Ermüdung, $\epsilon_r^{+/-}$ und $d_r^{+/-}$, sowie π	76
7.10	ϵ_{gs} und ϵ_{33} vor und nach unipolarer Belastung bei versch. Temperaturen	78
7.11	Unipolare Polarisationshysteresen von PIC151	79
7.12	Feldabhängige, unipolare Ermüdung, Entwicklung von $E_c^{+/-}$, E_{bias} und $2P_r$	80
7.13	Feldabhängige, unipolare Ermüdung, Entwicklung von $\Delta S^{+/-}$ und γ_s	81
7.14	Feldabhängige, unipolare Ermüdung, Entwicklung von $\Delta \epsilon^{+/-}$ und γ_ϵ	82
7.15	Feldabhängige, unipolare Ermüdung, $\epsilon_r^{+/-}$ und $d_r^{+/-}$, sowie π	82
7.16	ϵ_{gs} und ϵ_{33} vor und nach unipolarer Belastung durch versch. Feldstärken	83
7.17	ϵ_{gs} und b) ϵ_{33} bei versch. Temperaturen von KLa_xFe Proben	85
7.18	Unipolare Ermüdung versch. dotierter Proben	86
7.19	ϵ_{gs} und ϵ_{33} von KLa_xFe Proben vor und nach unipolarer Belastung	89
7.20	Alterung ungepolter Proben: Hysteresen und schaltbare Polarisation	91
7.21	Groß- und Kleinsignalhysteresen vor und nach elektrischer Entalterung	94
7.22	Entwicklung der schaltbaren Polarisation durch elektrische Entalterung	95
7.23	PZT + 0,1 mol% Fe: ϵ_{gs} und ϵ_{33} abhängig von der Zyklenzahl	96
7.24	PZT + 0,25 mol% Fe: ϵ_{gs} und ϵ_{33} abhängig von der Zyklenzahl	97
7.25	PZT + 1 mol% Fe: ϵ_{gs} und ϵ_{33} abhängig von der Zyklenzahl	97
7.26	Alterungscharakteristika der Polarisation einer gepolten Probe	99
7.27	Alterung gepolter Proben: E_{bias} über der Zeit und der Fe-Konzentration	100
7.28	Groß- und Kleinsignalhysteresen von unermüdetem BNT-6BT mit und ohne CuO-Zusatz	102
7.29	Unipolare Ermüdungserscheinungen in Hysteresen von BNT-BT	104
7.30	Degradation charakteristischer Parameter von BNT-BT durch unipolare Zyklierung	105
7.31	Röntgenspektren der bleifreien Proben	105
8.1	Quotient ζ von PIC151 vor und nach bipolarer Ermüdung	107
8.2	Differenz der differentiellen Permittivitäten	108
8.3	Modellschema der unipolaren Ermüdung	109
8.4	Unipolare Polarisationshysteresen abhängig von der Temperatur	110
8.5	Graphische Darstellung des Offset-Feldes nach Gleichung (8.5)	113
8.6	Feld- und Temp. abhängige Quotienten ζ und Differenzen der Permitt.	118
8.7	TEM Aufnahmen von frischen und unipolar ermüdeten PIC151 Proben	120
8.8	TEM Aufnahme eines Risses in einer unipolar ermüdeten Probe	121
8.9	Quotienten ζ und Differenzen der Permittivität, versch. Dotierungen	123

8.10 Änderung der Quotienten ζ durch elektrische Entalterung	128
8.11 Skizze der Korn- und Polarisationsstruktur wie für die Modellierung angenommen	132
8.12 Experimentelle Daten und Ergebnisse der Modellierung der Alterung	135
8.13 Änderung des Offset-Feldes nach dem ersten und zweiten Messzyklus	137
8.14 Änderung der Offset-Polarisation nach dem ersten und zweiten Messzyklus . . .	137

Lebenslauf

Persönliche Daten

Julia Glaum

Zeppelinallee 74

60487 Frankfurt am Main

Geburtsdatum/-ort: 18.07.1980/Wetzlar

Ausbildung

08/1992–06/1999 Weidiggymnasium Butzbach, Abschluss Abitur

10/1999–08/2002 Studium an der Justus-Liebig-Universität, Gießen, Fachrichtung Physik

08/2002–07/2003 Studium an der Umeå Universitet, Umeå/Schweden,
Teknisk-naturvetenskaplig fakultet, Fachrichtung Physik

10/2003–04/2006 Studium an der Justus-Liebig-Universität, Gießen mit Abschluss Diplom,
Fachrichtung Festkörperphysik

Berufliche Tätigkeiten

2001–2002/2004–2006 Studentische Hilfskraft an der Justus Liebig Universität, Gießen

seit 11/2006 Promotion am Institut für Nichtmetallisch-Anorganische Werkstoffe,
Material- und Geowissenschaften, TU Darmstadt mit dem Thema „De-
gradationsmechanismen in ferroelektrischen Massivkeramiken“

09/2008–11/2008 Forschungsaufenthalt an der Seoul National University, Seoul, Südkorea

Veröffentlichungen und Vorträge

Veröffentlichungen

- Y. Genenko, J. Glaum, O. Hirsch, H. Kungl, M. Hoffmann, T. Granzow
Aging of poled ferroelectric ceramics due to relaxation of random depolarization fields by space-charge accumulation near grain boundaries,
Phys. Rev. B, 80, 224109, 2009
- J. Glaum, T. Granzow, J. Rödel
Evaluation of domain wall motion in bipolar fatigued lead-zirconate-titanate: A study on reversible and irreversible contributions
J. Appl. Phys 107, 104119, 2010
- S. Zhukov, S. Fedosov, J. Glaum, T. Granzow, Y. A. Genenko, H. von Seggern
Effect of bipolar electric fatigue on polarization switching in lead-zirconate-titanate ceramics
J. Appl. Phys 108, 014105, 2010
- W. Jo, E. Erdem, R.-A. Eichel, J. Glaum, T. Granzow, D. Damjanovic, J. Rödel
Effect of Nb-donor and Fe-acceptor dopants in $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-(K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ lead-free piezoceramics
J. Appl. Phys. 108, 014110, 2010
- S. Zhukov, Y. A. Genenko, O. Hirsch, J. Glaum, T. Granzow, H. von Seggern
Dynamics of polarization reversal in virgin and fatigued ferroelectric ceramics by inhomogeneous field mechanism
Phys. Rev. B 82, 014109, 2010
- A. Klein, F. Chen, R. Schafrank, A. Wachau, S. V. Zhukov, J. Glaum, T. Granzow, H. Von Seggern
Barrier heights, polarization switching and electrical fatigue in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ceramics with different electrodes
J. Appl. Phys. 108, 104106, 2010
- Z. Luo, J. Glaum, T. Granzow, W. Jo, R. Dittmer, M. Hoffman, J. Rödel
Bipolar and Unipolar Fatigue of Ferroelectric BNT based Lead-free Piezoceramics
J. Am. Ceram. Soc. 94, 529-535, 2011
- M. Ehmke, J. Glaum, W. Jo, T. Granzow, J. Rödel
Suppression of Electric Fatigue by CuO-Addition in Lead-free BNT-BT
akzeptiert bei J. Am. Ceram. Soc.

-
- Z. Luo, T. Granzow, J. Glaum, W. Jo, M. Hoffman, J. Rödel
Effect of ferroelectric long-range order on the unipolar and bipolar electric fatigue in $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ -based lead-free piezoceramics
eingereicht bei J. Am. Ceram. Soc.

Vorträge

- J. Glaum, N. Balke, T. Granzow, J. Rödel
Mechanismen der elektrischen Ermüdung in piezoelektrischen Aktorwerkstoffen bei unterschiedlicher Ansteuerung
2. DVM Tagung AK Zuverlässigkeit mechatronischer und adaptiver Systeme, Koblenz, 2008
- J. Glaum, T. Granzow, J. Rödel
Electric fatigue of lead-zirconate-titanate ceramics - A comparison of dielectric constant and polarization hysteresis
12th International Meeting on Ferroelectricity und 18th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics, (IMF-ISAF), Xi'an/China, 2009
- J. Glaum
Influence of unipolar electric loading on the fatigue behaviour of ferroelectric ceramics
Physikerinnentagung, Frankfurt am Main, 2009
- J. Glaum, J. Rödel
Unipolar electric fatigue of PZT ceramics
Electronic Materials and Applications, Orlando/USA, 2010
- J. Glaum, T. Granzow, J. Rödel
Reversible and irreversible domain wall contributions in lead-zirconate-titanate ceramics: A study of aging and fatigue
19th International Symposium on the Applications of Ferroelectrics und 10th European Conference on the Applications of Polar Dielectrics (ISAF-ECAP), Edinburgh/UK, 2010



édition scientifique
VVB LAUFERSWEILER VERLAG

VVB LAUFERSWEILER VERLAG
STAUFENBERGRING 15
D-35396 GIESSEN

Tel: 0641-5599888 Fax: -5599890
redaktion@doktorverlag.de
www.doktorverlag.de

ISBN: 978-3-8359-5746-6



9 783835 195746 6